ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 26 SEPTEMBRE 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

NOTICES NÉCROLOGIQUES.

Notice nécrologique sur FREDERICK J. M. STRATTON, par M. **ANDRÉ DANJON.**

FREDERICK JOHN MARRIAN STRATTON, né à Birmingham le 16 octobre 1881, est mort à Cambridge (Angleterre) le 2 septembre 1960. Il avait été élu Correspondant de notre Académie le 31 mars 1947. Il était Correspondant du Bureau des Longitudes depuis 1946, et Membre de la *Royal Society* depuis 1947.

Avant d'entreprendre l'étude des novæ qui constitue son œuvre maîtresse, F. J. M. Stratton avait publié plusieurs Mémoires sur des problèmes d'Astronomie fondamentale ou de Mécanique céleste, notamment sur la libration physique de la Lune, sur les mouvements propres des étoiles faibles des Pléiades, sur une hypothèse de Seeliger relative à l'avance du périhélie de Mercure, alors inexpliquée. Son premier travail, publié en 1906, a pour titre : *Sur l'inversion planétaire.* Il suscita un vif intérêt, et l'on peut encore en recommander la lecture aux spécialistes de la cosmogonie du système solaire : ils y trouveront une leçon de modestie, de modération et de circonspection d'autant plus méritoire qu'elle est donnée par un chercheur de 25 ans dont les premiers pas se sont aventurés sur un terrain neuf et qui cependant conserve un jugement froid. « Toute la théorie est de nature spéculative, écrit-il en guise d'avertissement. Elle ne doit sa forme affirmative (*their emphatic form*) qu'à mon désir d'éviter l'emploi continu du mode conditionnel. » Le problème de l'inversion planétaire avait été posé à la suite de la découverte de Phœbé, le IXe satellite de Saturne, dont le mouvement orbital est rétrograde. Cette exception à une règle qu'on croyait générale occupait maints esprits. Pour W. H. Pickering, la rotation initiale des planètes avait dû être rétrograde, mais leurs axes de rotation avaient lentement basculé sous l'effet du frottement des marées, ce qui avait amené le système solaire à son état actuel où les translations et les rotations planétaires sont de même sens. Toutefois,

les satellites les plus éloignés, formés les premiers, continuaient à graviter dans le sens primitif, c'est-à-dire à rétrograder. Il s'agissait, pour F. J. M. Stratton d'examiner si cette vue de l'esprit était compatible avec la théorie des marées de son maître Sir George Darwin : problème nouveau, dont il souligne à chaque page de son Mémoire les difficultés et les incertitudes. Il conclut que la théorie de l'inversion planétaire est soutenable sous les mêmes conditions que la théorie de Darwin elle-même; qu'elle serait renforcée par la découverte de satellites lointains d'Uranus et de Neptune si leur mouvement était rétrograde comme celui de Phœbé, mais qu'elle serait infirmée dans le cas contraire. Il termine sur cette phrase : « La théorie reste quant à présent une théorie spéculative, qui, d'une manière générale, s'appuie bien sur la théorie du frottement des marées, et qui donne la seule explication actuellement connue de certains faits. » L'habileté mathématique, la maturité d'esprit, la clairvoyance et, tranchons le mot, le bon sens dont ce jeune auteur venait de faire preuve pourraient faire regretter qu'il n'ait pas persévéré dans la même direction, après ce début prometteur.

Il s'en écarta bientôt, pour se consacrer à l'astronomie physique, et plus particulièrement à l'étude du Soleil et des novæ. En 1913, il fut nommé directeur-adjoint du *Solar Physics Observatory*, à Cambridge, et lecteur d'Astrophysique à l'Université. Il fut titularisé comme professeur d'Astrophysique et comme directeur de l'Observatoire en 1928. F. J. M. Stratton prenait à cœur cette double tâche d'enseignement et de direction de recherches. Il publia en 1925, sous le titre : *Astronomical Physics* un exposé complet et bien à jour de l'état des connaissances à la fin du premier quart de ce siècle.

En Physique solaire, F. J. M. Stratton s'intéresse plus spécialement aux éclipses totales; il observe celles de 1926, 1929, 1932 et 1939. Avec quelques collaborateurs, il publie en 1928 les premières mesures spectrophotométriques cohérentes du spectre-éclair et de la couronne. On lui doit aussi divers travaux de Spectroscopie solaire ou stellaire, notamment sur les multiplets du nickel, du cobalt et du fer ionisé. Il est revenu à deux reprises au moins sur le mouvement en latitude des taches solaires.

Les observations qu'il fit en 1912 de *Nova Geminorum* fixèrent son attention sur ce qu'on appelle aujourd'hui le phénomène de nova. On ne peut analyser ici tous les Mémoires parus sur les novæ brillantes dans les Annales du *Solar Physics Observatory* : cette œuvre considérable qui porte sur une classe d'étoiles où règne une grande diversité est avant tout descriptive, l'interprétation n'avançant que pas à pas (elle est bien loin d'être achevée). Cependant, F. J. M. Stratton a dégagé une loi simple, qui régit les fluctuations des novæ : quand l'éclat de l'étoile augmente, son spectre évolue vers celui d'un état antérieur plus brillant, le spectre étant en fait une simple fonction de la magnitude. C'est ce que Mac Laughlin a appelé la règle de Stratton.

C'est à ce maître incontesté que fut confiée la rédaction du chapitre des novæ du *Handbuch der Astrophysik*. Ses monographies, et surtout l'Atlas où il a rassemblé tous les spectres de *Nova Herculis* 1934 obtenus de par le monde, constituent des instruments de travail classiques pour tous les spécialistes.

F. J. M. Stratton a passé la plus grande partie de sa vie à Cambridge, au *Gonneville and Caius College*, d'abord comme étudiant, puis comme *fellow*; président de 1946 à 1948, il continua à y demeurer comme *senior fellow* après son admission à la retraite. Il avait dû le quitter une première fois pour faire, en France, la campagne de 1914-1918. Le Colonel Stratton était justement fier de son grade et des distinctions dont il avait été jugé digne : Distinguished Service Order et croix de la Légion d'honneur. Il reprit volontairement du service au cours de la seconde guerre mondiale, et se vit confier d'importantes missions au Canada, aux États-Unis, en Nouvelle-Zélande, en Australie et aux Indes.

Sa personnalité était l'une des plus attachantes qu'on pût rencontrer. Polyglotte et grand voyageur, il s'était fait partout des amis. C'était une figure caractéristique de l'Astronomie d'entre les deux guerres, aussi a-t-il tenu un rôle de premier plan dans les organisations scientifiques mondiales. La cordialité de son accueil, mais aussi la netteté de ses vues lui avaient valu une autorité indiscutée. Il aura été le dernier survivant de la Conférence tenue à Bruxelles en 1919, où fut constituée l'Union Astronomique Internationale, et il n'aura manqué aucune de ses dix premières Assemblées générales, de 1922, à Rome, à 1958, à Moscou. Il en fut le Secrétaire général de 1925 à 1935. C'est à lui, principalement, que l'Union Astronomique doit sa robuste constitution et la cohésion qui fait sa force. Lorsque l'Union décida de créer une Commission pour l'échange des astronomes, la présidence lui en fut tout naturellement attribuée, tant était grande sa connaissance des hommes et des choses. Deux jours avant sa mort, bien qu'il souffrît depuis plusieurs mois du mal qui allait l'emporter, il expédiait encore les affaires de cette Commission. Il aura servi l'Astronomie jusqu'au bout.

Il rendit aussi d'éminents services au Conseil International des Unions scientifiques, dont il fut Secrétaire général de 1937 à 1952. Ennemi de la paperasserie, il était resté fidèle à l'usage ancien d'écrire à la main toute sa correspondance et de répondre par retour du courrier. Ce fin psychologue se serait bien gardé d'interposer une machine entre sa propre pensée et celle du correspondant qu'il s'agissait de persuader. C'est avec cette simplicité de moyens, mais grâce à un travail personnel assidu, qu'il exerça ses fonctions de secrétaire général, et qu'il fit accepter son autorité souriante mais efficace. Il m'écrivait en 1957 : « l'U. A. I. et le C. I. U. S. ont tenu une large place dans ma vie et j'espère assister encore à l'Assemblée générale de Moscou ». Il y fut acclamé.

Déjà, F. J. M. Stratton avait pu mesurer l'étendue et la profondeur de sa popularité lorsque Arthur Beer avait proposé de lui dédier un recueil de Mélanges. Cet Ouvrage en deux gros volumes, qui parut en 1955 sous le titre *Vistas in Astronomy*, renferme 192 articles auxquels ont contribué 215 auteurs appartenant à 26 nations! Cet hommage universel d'admiration, d'affectueux respect et de gratitude s'adressait au savant, ainsi qu'au professeur et au directeur à qui tant de jeunes astronomes avaient dû leur formation; mais il s'adressait encore au bon artisan de la coopération scientifique internationale dont F. J. M. Stratton était devenu le vivant symbole.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **René Fabre** signale la présence de M. **Ernst Boris Chain**, de l'Institut national de Santé de Rome, Prix Nobel, et celle de M. **Carlos Chagas**, Directeur de l'Institut de Biophysique de Rio de Janeiro. M. le Président leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

L'Académie est informée :

— des Cérémonies qui auront lieu à Milan, les 1er, 2 et 3 octobre 1960, en l'honneur du cinquantième anniversaire de la mort de **Giovanni Virginio Schiaparelli**, qui fut Associé étranger de l'Académie;

— de la réunion d'une **Conférence internationale de la mesure**, qui aura lieu à Budapest, du 26 juin au 1er juillet 1961.

Sir **Gavin de Beer** adresse en hommage à l'Académie la troisième partie de ses *Darwin's notebooks on transmutation of species.*

Les Ouvrages suivants sont présentés :

par M. **Pierre Tardi** : Publications techniques de l'Institut géographique national. *L'examen stéréoscopique des photographies aériennes* (*Théorie et pratique*), par le Général Louis Hurault. Tomes I et II. Annexe I : *Planches et anaglyphes*; Annexe II : *Collection de photographies*;

par M. **Philibert Guinier** : *Précis de Pédologie*, par M. Philippe Duchaufour.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Antoine Delattre et Raphaël Fenart. *L'hominisation du crâne.*

2° Robert Nègre. *Les diplotaxis du Maroc, de l'Algérie et de la Tunisie.*

3° Commissariat à l'énergie atomique. *Étude de la diffusion inélastique de particules α à moyenne énergie*, par Monique Crut (Thèse, Paris).

4° Service d'information géologique du Bureau de Recherches géologiques et minières. *Codification des fichiers bibliographiques. — Périodiques géologiques de langue française.*

5° *Hearing before the subcommittee on research and development of the joint committee on atomic energy congress of the United States.* Eighty-sixth congress. *Second session on National food irradiation research programm.* March 31, 1960. Part 2.

6° *Hearing before the subcommittee on legislation of the joint committee on atomic energy congress of the United States.* Eighty-sixth Congress. *Second session on review of proposed power demonstration project.* June 10, 1960.

7° *Hearing before the subcommittee on communities of the joint committee on atomic energy congress of the United States.* Eighty-sixth Congress. *Second session on atomic energy communities.* June 13, 1960.

8° Association scientifique des pays de l'Océan indien. *Répertoire des principales organisations scientifiques de l'Océan indien. II. Indonésie. III. Thaïland.*

9° *Oukraïns'ka radians'ka Enciklopedija.* Tom I. *A-Bogounci* (*Encyclopédie Ukrainienne*).

10° Yoshio Okahara. *Constitutional science. Theory, Law, Therapy.*

11° The food and agriculture organization of the United Nations. Fisheries biology branch. *Current bibliography for aquatic sciences and fisheries.* Volume 3.

12° Institut interuniversitaire des sciences nucléaires (Bruxelles). Monographie n° 7. *Formal theory of scattering phenomena. A study of recent achievements in modern scattering theory*, by C. C. Grosjean.

13° Académie royale des sciences d'outre-mer (Bruxelles). *Atlas général du Congo. Notice de la carte des centrales hydroélectriques*, par P. Geulette.

14° Académie des sciences de l'U. R. S. S. *Journal prikladnoï mekhaniki i tekhnitcheskoï fiziki* (*Journal de mécanique appliquée et de physique technique*). n° 1 — *Kinetika i kataliz* (*Cinétique et catalyse*). Tom I, vyp. 1, 2.

15° Universidade do Recife (Brésil). *Trabalhos do Instituto de biologia maritima e oceanografia.* Vol. I, n° 1.

16° New York State Museum and science service. Geological Survey. *Map and chart series.* N° 1. *Correlation of the Silurian rocks in New York State*, by Donald W. Fisher.

17° Oak Ridge national laboratory. *Revision sheet for the trilinear chart of nuclides*, by William H. Sullivan.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

TOPOLOGIE. — *L'espace dont chaque élément est une courbe n'est qu'un semi-espace de Banach.* Note (*) de M. **Maurice Fréchet.**

Pour un espace de courbes, on peut donner des définitions naturelles du produit par scalaire, de l'élément neutre, de la norme et *de la somme*, telles que les axiomes de Banach soient vérifiés, sauf peut-être les axiomes 3° et 4° cités plus loin. Et l'on peut donner deux contre-exemples dont l'un ne vérifie pas 3°, et dont l'autre ne vérifie pas 4°.

Introduction. — Dans une Note précédente [1], nous avions montré que : si l'on adopte des définitions très naturelles pour le produit par scalaire, l'élément neutre et la norme, dans l'espace $\mathcal{C}$ dont les éléments sont les courbes continues orientées, on ne peut, d'aucune manière, adjoindre à ces définitions celle d'une somme, de façon à faire de cet espace un espace de Banach.

Ici le rôle de la somme va être tout différent.

En conservant les mêmes définitions naturelles du produit par scalaire, de l'élément neutre et de la norme, au lieu de prouver qu'une définition quelconque de la somme (intuitive ou non) est incompatible avec l'*ensemble* de tous les axiomes de Banach, nous montrerons qu'il est possible de donner une définition de la somme qui : 1° soit assez naturelle; 2° satisfasse à *presque* tous les axiomes de Banach. Nous allons préciser cette assertion et l'étendre à d'autres espaces que $\mathcal{C}$. L'ensemble de courbes considéré sera une famille $\mathcal{F}$ de courbes continues orientées, c'est-à-dire : soit $\mathcal{C}$, soit un sous-ensemble de $\mathcal{C}$ (par exemple, l'ensemble des courbes rectifiables).

Rappel de définitions. — Rappelons les trois définitions mentionnées plus haut.

L'*élément neutre* sera une courbe de $\mathcal{F}$ réduite à un point fixe θ, ce qui suppose :

Condition A : Que $\mathcal{F}$ contienne un tel élément.

La norme d'une courbe ξ de $\mathcal{F}$ sera la plus grande des distances de θ aux différents points de ξ et sera représentée par $\|\xi\|$.

Enfin le *produit par scalaire* : $a.\xi$, où a est un nombre réel quelconque, sera l'homothétique de ξ relativement au centre d'homothétie θ et au rapport a. Pour que cette opération ne fasse pas sortir de $\mathcal{F}$, nous supposerons encore.

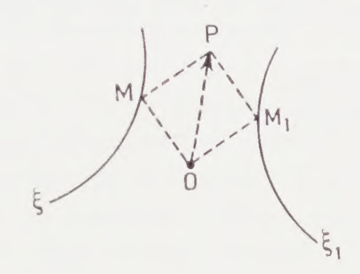
Condition B : Que les homothétiques d'une courbe de $\mathcal{F}$ (au moins par rapport à θ) soient des courbes de $\mathcal{F}$.

Représentations paramétriques intrinsèques. — Plusieurs représentations paramétriques intrinsèques ont été déjà publiées. Nous les examinerons successivement dans une Note ultérieure.

Nous nous contenterons ici d'admettre leur existence et d'utiliser seulement la définition générale d'une telle représentation.

Nous supposerons que pour toute courbe ξ de la famille $\mathcal{F}$, il est possible d'exprimer les coordonnées d'un point quelconque M de ξ en fonctions continues d'un paramètre t de façon : 1° que t soit déterminé par le point M et par la forme de ξ, supposée rigide, indépendamment de la position de ξ dans l'espace; 2° que quand t croît, M parcourt ξ dans le sens adopté pour ξ. (Il sera commode pour la suite de supposer que t varie de 0 à 1 quand M parcourt ξ.)

Somme. — Supposons définie une représentation paramétrique intrinsèque déterminée, p, pour toutes les courbes de $\mathcal{F}$.



Nous appellerons *somme* de deux courbes ξ, ξ_1, de $\mathcal{F}$ relativement à p et nous désignerons par $S_{\mathcal{F},p}$, la courbe décrite quand t croît de 0 à 1 par l'extrémité P de la résultante $\overline{0P}$ des vecteurs $\overline{0M}$, $\overline{0M_1}$, joignant 0 à deux points M, M_1 de ξ, ξ_1, *qui correspondent à la même valeur t du paramètre* déterminé par la paramétrisation intrinsèque p (voir figure).

Ici encore, pour que cette opération ne fasse pas sortir de $\mathcal{F}$, nous supposerons que le système ($\mathcal{F}$, p) satisfait à la :

Condition C : La somme $S_{\mathcal{F},p}$ est une courbe appartenant à la famille $\mathcal{F}$.

Enfin, en vue d'augmenter le nombre des axiomes de Banach qui seront vérifiés par la paramétrisation p, nous supposerons que $\mathcal{F}$ et p satisfont à la

Condition D : Si M, M′ sont deux points correspondants dans une courbe ξ de $\mathcal{F}$ et dans une homothétique $a.\xi$ de ξ, les paramètres intrinsèques t, t' de M, M′ dans la paramétrisation p, sont égaux.

Tout ceci posé, on peut démontrer le théorème suivant :

Théorème I. — *Si, à une famille $\mathcal{F}$ de courbes continues orientées, on adjoint les définitions précédentes de l'élément neutre, de la norme, du produit par scalaire et de la somme $S_{\mathcal{F},p} = \xi + \xi_1$, de deux courbes de $\mathcal{F}$, relativement à la paramétrisation intrinsèque p,*

et si le système ($\mathcal{F}$, p) vérifie les conditions A, B, C, D,

ce système vérifie tous les axiomes de Banach, sauf *peut-être les axiomes*

3° $$(\xi + \xi_1) + \xi_2 = \xi + (\xi_1 + \xi_2),$$

4° « *l'égalité* $\xi + \xi_1 = \xi + \xi_2$ *entraîne* $\xi_1 = \xi_2$ ».

Contre-exemple. — Dans une Note ultérieure, nous donnerons un contre-exemple conduisant à la conclusion suivante :

Théorème II. — *Il existe des systèmes* ($\mathcal{F}$, *p*), *dont l'un particulièrement simple, pour lesquels, ni l'axiome* 3°, *ni l'axiome* 4°, *ne sont vérifiés par toutes les courbes de* $\mathcal{F}$.

Il en résulte qu'un système ($\mathcal{F}$, *p*) *où l'on introduit les quatre définitions précédemment données de l'élément neutre, de la norme, du produit par scalaire et de la somme et qui satisfait aux conditions* A, B, C, D, *n'est pas nécessairement un espace de Banach* (*on pourra dire qu'il est un semi-espace de Banach*).

Et il existe de tels systèmes qui ne sont pas des espaces de Banach.

(*) Séance du 19 septembre 1960.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2787.

TOXICOLOGIE. — *Sur la présence du benzo-3.4 pyrène dans des aliments et viscères des animaux (rats) de laboratoire retenus comme témoins.* Note de MM. **Léon Binet**, **Lucien Mallet** et **Georges Wellers**.

Les auteurs attirent l'attention sur la présence possible du benzopyrène dans les aliments des animaux de laboratoire et l'existence de cette substance dans les organes de ces animaux témoins.

La présence fréquente dans les milieux vitaux (atmosphère, eau, terres de cultures), d'hydrocarbures contenant à l'état de traces, plus ou moins importantes, des corps cancérogènes, nous a conduit à rechercher dans les aliments farineux des animaux de laboratoire ainsi que dans l'organisme de ceux-ci les substances du type benzo-3.4 pyrène. Ces recherches préalables apparaissent indispensables à faire sur les animaux témoins comparativement à ceux soumis aux effets des hydrocarbures cancérogènes.

Les pourcentages établis sur un nombre important d'animaux témoins font apparaître bien souvent un chiffre de cancérisations dites spontanées qui peuvent être redevables à des traces de substances cancérogènes absorbées au cours de l'alimentation normale d'entretien.

Nous avons donc recherché le benzo-3.4 pyrène :

1° dans un biscuit du commerce donné aux rats;

2° dans des viscères des animaux soumis à l'alimentation de routine;

3° dans les supports cellulosiques destinés à recevoir les déjections des animaux.

Les méthodes de recherche du benzo-3.4 pyrène par chromatographie et spectrographie sont celles de M. Kling et Marg. Heros exposées dans des Mémoires antérieurs [1].

Le biscuit commercial est composé, d'après le fabricant :

1° maïs, orge, avoine;

2° son fin, déchets de pâtes;

3° arachide, soja cuit;

4° levures, viandes et poissons;

5° matières minérales;

6° cellulose, il y a en outre des vitamines A et D.

La recherche du benzo-3.4 pyrène a mis en évidence dans la couche externe des biscuits la présence en *traces de la substance.* Mais dans la masse interne la recherche a été négative.

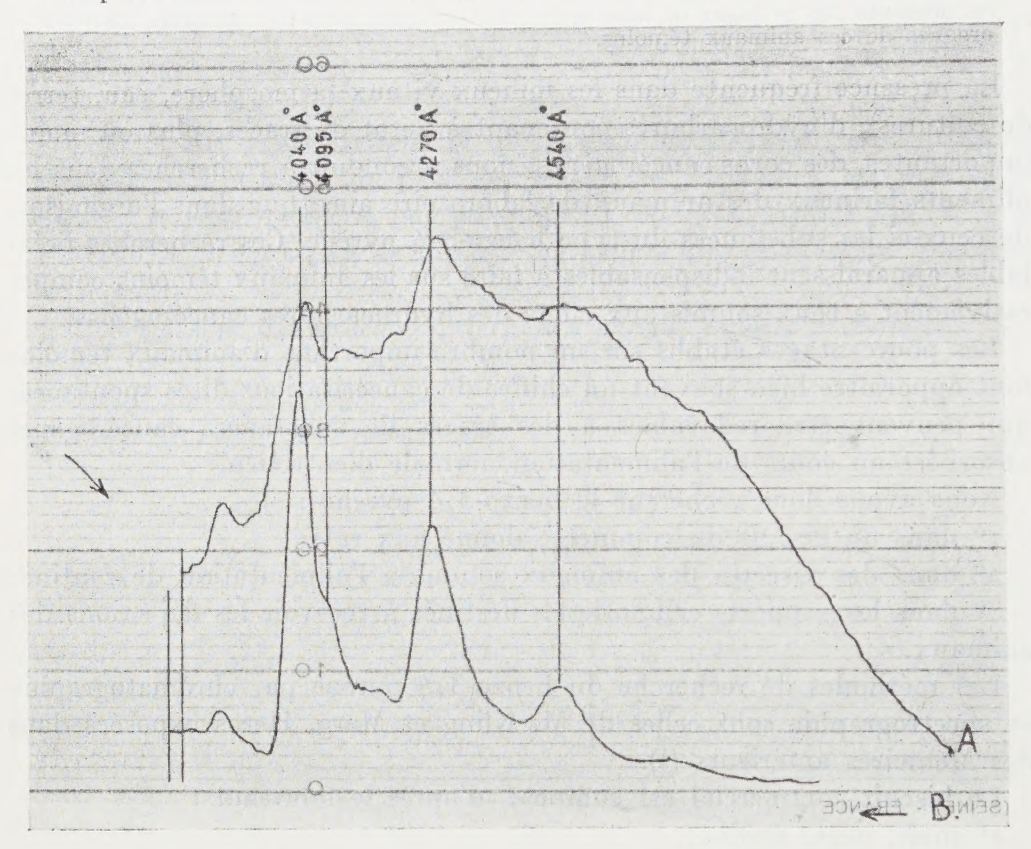
L'étude des viscères des animaux a porté sur quatre rats mâles ayant plus d'une année, nés, élevés et nourris avec le biscuit commercial au laboratoire de Physiologie de la Faculté de Médecine.

Simultanément, nous avons prélevé poumons, foies et reins des quatre rats.

Pour les poumons : la recherche a donné un résultat négatif, soit l'absence du benzo-3.4 pyrène, soit une concentration inférieure à 0,1 μg de

benzo-3.4 pyrène pour 100 g de poids frais, en effet nous avons disposé d'une quantité très faible de l'organe.

Pour les reins : la recherche a donné un résultat négatif, soit l'absence du benzo-3.4 pyrène; soit une concentration inférieure à 0,1 μg de benzo-3.4 pyrène pour 100 g de poids frais, en effet nous avons disposé d'une quantité très faible de l'organe.



Spectres de bande du benzo-3.4 pyrène.
A. Spectre des foies; B. Spectre témoin du benzo-3.4 pyrène.

Pour les foies : il y avait présence en traces (limite de sensibilité) de benzo-3.4 pyrène (*fig.* 1) et en ordre de grandeur très approximative de :

0,03 μg par 100 g d'organe hydraté,

0,1 μg par 100 g d'organe sec.

Enfin, pour les échantillons de papier buvard destinés à recueillir les excréments, pour 100 g de papier après hydrolyse, il y avait absence ou une quantité inférieure à 0,04 μg (limite de sensibilité).

Bien que ces quantités de benzo-3.4 pyrène trouvées spontanément dans l'aliment et des organes tels les foies des rats apparaissent faibles, nous pensons que la recherche doit en être faite sur les témoins et leur présence ou absence figurer dans les bilans expérimentaux.

(1) *Bull. Acad. nat. Méd.*, 143, nos 13 et 14, 1959.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur une équation diophantienne.* Note de M. **Roger Apéry**, présentée par M. Paul Montel.

On cherche $n \geqq 0$ tel que

$$(1) \qquad \exists x \quad 2^{n+2} = x^2 + A.$$

A est un entier donné > 0 et $\equiv 7 \bmod 8$; $A = k^2 D$, où D est sans facteur carré.

Dans le corps $Q(\omega)$, où $\omega^2 = -D$, nous notons $\mathfrak{m}_1 \overset{1}{=} \mathfrak{m}_2$ l'égalité entre idéaux pour distinguer nombre et idéal principal. L'idéal principal (2) est le produit de deux idéaux premiers distincts $\mathfrak{p}$, $\mathfrak{p}'$.

L'équation

$$(2) \qquad 2^{n+2} = x^2 + Dy^2 \qquad (x, y \text{ impairs} > 0)$$

entraîne

$$\frac{1}{2}(x \pm y\omega) \overset{1}{=} \mathfrak{p}^n.$$

Si h est le plus petit entier > 0 tel que $\mathfrak{p}^h$ soit principal, $n = m.h$:

$$(3) \qquad \frac{1}{2}(x \pm y.\omega) \overset{1}{=} \left[\frac{1}{2}(x_1 + y_1\omega)\right]^m.$$

Comme $-D$ est négatif et différent de -1 et -3, $Q(\omega)$ n'a pas d'autre unité que ± 1. Si $1/2\,(x_m + y_m.\omega) = [1/2\,(x_1 + y_1.\omega)]^m$, (2) équivaut à

$$n = m.h, \qquad x = |x_m|, \qquad y = |y_m|.$$

Comme x_m et y_m sont étrangers, les relations donnant $x_{m+m'}$ et $y_{m+m'}$ en fonction de x_m, y_m, $x_{m'}$, $y_{m'}$ montrent que l'ensemble des m tels que k divise y_m n'est pas vide (méthode des tiroirs), et que, avec deux entiers, E contient leur somme et leur différence, donc que E est l'ensemble des $l.m_0$ où m_0 est le plus petit élément de E. De plus $y_{l.m_0}$ est multiple de y_{m_0}.

Soit r le plus petit nombre tel que

$$(4) \qquad \exists a \exists b \quad 2^{r+2} = a^2 + Ab^2$$

si $b > 1$ l'équation (1) *est impossible; si $b = 1$ toute solution de* (1) *est de la forme $l.r$.*

En posant $\varphi = k.\omega$, (1) s'écrit, avec $\varepsilon = \pm 1$:

$$(5) \qquad \varepsilon\varphi = \left(\frac{a + \varphi}{2}\right)^l - \left(\frac{a - \varphi}{2}\right)^l.$$

Si $l = l'.l''$ est solution de (5), il en est de même de l' et l''.

Supposons d'abord $a > 1$, ce qui entraîne l impair.

Soit p un diviseur premier de a, s le plus petit entier > 0 tel que

$$\left(-\frac{4}{A}\right)^s \equiv \pm 1 \pmod{p}.$$

Nécessairement l est de la forme $1 + 2st$.

Si $(-4/A)^s = \pm(1 + \gamma p^{\alpha})$ où γ est de valuation p-adique nulle,

$$\sum_{j=1}^{j=+\infty} C_t^j \gamma^j p^{\alpha} = \sum_{j=1}^{j=+\infty} C_{1+2st}^{2j} \frac{a^{2j}}{(-D)^j}.$$

Si l'on remplace dans (6) l'entier ordinaire t par un entier p-adique, les deux séries sont toujours convergentes. Après simplification par t, les termes de plus basse valuation sont, à gauche de degré 0, à droite de degré 1 en t. L'équation (6) a, outre 0, au plus une solution p-adique, *a fortiori* au plus une solution rationnelle entière.

Si $a = 1$, le développement 2-adique montre que

$$\varepsilon(1 - 2^{r+1}) \equiv (1 - 2^r)^l - 2^{rl} \pmod{2^{2r}}.$$

Si $\varepsilon = +1$ et $l \neq 1$, $l.2^r \equiv 0 \bmod 2^{2r}$, l est pair. Comme toute solution impaire est 1, la seule solution paire est 2.

Si $\varepsilon = -1$, $-1 \equiv 1 \bmod 2^r$, $r = 1$, $A = 7$, dans ce cas, une méthode 7-adique fournit trois solutions (1).

Si $A \neq 7$ *l'équation* (1) *a au plus deux solutions.*

(1) Skolem, Chowla et Lewis, *Proc. Amer. Math. Soc.*, 10, 1959, p. 663-673.

ALGÈBRE. — *Sur la plus fine équivalence régulière et simplifiable d'un demi-groupe.* Note (*) de M. **Pierre Lefebvre**, transmise par M. Joseph Pérès.

Construction, par récurrence, de la plus fine équivalence régulière et simplifiable d'un demi-groupe, dans le cas non commutatif.

Soit D un demi-groupe. Nous construisons l'équivalence régulière et simplifiable minimale $\Sigma^\star$, définie dans D, intersection de toutes les équivalences régulières et simplifiables de D; le demi-groupe quotient $S^\star = D/\Sigma^\star$ est alors le plus grand semi-groupe homomorphe à D, et tout semi-groupe homomorphe à D est homorphe à $S^\star$ (2).

Nous utilisons un procédé de construction que nous avons déjà employé pour construire la plus fine équivalence simplifiable d'un demi-groupe : nous définissons par récurrence une suite croissante de relations dont nous prenons la réunion (1).

Cette étude concerne essentiellement le cas non commutatif. En effet, dans le cas commutatif $\Sigma^\star$ est l'équivalence définie par :

$$a \equiv b\ (\Sigma^\star) \text{ si et seulement s'il existe } x \in D \text{ tel que } ax = bx.$$

1. L'égalité est la plus fine équivalence régulière de D; nous la notons σ_1.

2. Nous construisons par récurrence une suite croissante (S) de relations σ_i, réflexives, symétriques et régulières :

$$\text{(S)} \qquad \sigma_1 \sigma \subseteq \sigma_2 \subseteq \sigma_3 \subseteq \ldots \subseteq \sigma_{2p-1} \subseteq \sigma_{2p} \subseteq \sigma_{2p+1} \subseteq \ldots,$$

telle que chacune de ces relations soit contenue dans toute équivalence régulière et simplifiable de D, celles d'indice impair étant des équivalences. Les relations σ_i (i entier naturel; $i \geqq 1$) étant supposées définies jusqu'à $i = 2p - 1$ ($p \geqq 1$), avec les propriétés précédentes, nous définissons σ_{2p} de la manière suivante :

$$a, b \in D; \qquad a \sigma_{2p} b \text{ si et seulement s'il existe } x, y, u, v, a', b', \in D$$

tels que l'une des conditions suivantes soit vérifiée :

$$(C_1)\ xay\, \sigma_{2p-1}\, xby;$$

$$(C_2)\ a = ua', \qquad b = ub', \qquad uxa'y\ \sigma_{2p-1}\, uxb'y;$$

$$(C_3)\ a = a'v, \qquad b = b'v, \qquad xa'yv\ \sigma_{2p-1}\, xb'yv;$$

$$(C_4)\ a = ua'v, \qquad b = ub'v, \qquad uxa'yv\, \sigma_{2p-1}\, uxb'yv.$$

Enfin, la relation σ_{2p+1} est définie comme fermeture transitive de σ_{2p} (1).

La réflexivité de σ_{2p} résulte de celle de σ_{2p-1} et de la condition (C_1); sa symétrie est immédiate; l'inclusion $\sigma_{2p-1} \subseteq \sigma_{2p}$ est la conséquence de la régularité de σ_{2p} et de la condition (C_1).

La relation σ_{2p} est régulière; démontrons par exemple la régularité à gauche.

Supposons que $a \sigma_{2p} b$; s'il existe $x, y, u, v, a', b' \in D$ tels que la condition (C) soit vérifiée, on a $a = ua'v$, $b = ub'v$, $uxa'yv \, \sigma_{2p-1} \, uxb'yv$. σ_{2p-1} étant régulière, pour tout $r \in D$, on a

$$ra = (ru)\, a'v, \qquad rb = (ru)\, b'v, \qquad (ru)\, xa'yv \, \sigma_{2p-1} \, (ru)\, xb'yv,$$

ce qui prouve que les éléments ra et rb satisfont à la condition (C_1) donc que $ra \, \sigma_{2p} \, rb$.

Les trois autres cas conduisent à des démonstrations analogues.

Si Σ est une équivalence régulière et simplifiable de D, montrons que $\sigma_{2p} \subseteq \Sigma$.

Si l'on a, comme dans la démonstration précédente, $a = ua'v$, $b = ub'v$, $uxa'yv \, \sigma_{2p-1} \, uxb'yv$, de $\sigma_{2p-1} \subseteq \Sigma$ par hypothèse, on déduit $uxa'yv \, \Sigma \, uxb'yv$; Σ étant simplifiable, on a $a' \, \Sigma b'$; Σ étant régulière, on a aussi $ua'v \, \Sigma \, ub'v$, c'est-à-dire, finalement, $a \, \Sigma \, b$.

La fermeture transitive σ_{2p+1} de σ_{2p} est définie par :

$a\sigma_{2p+1}b$ si et seulement s'il existe $m_1, m_2, \ldots, m_n \in D$ tels que $a\sigma_{2p}m_1, m_1\sigma_{2p}m_2, \ldots, m_n\sigma_{2p}b$.

C'est une équivalence régulière, puisque σ_{2p} est réflexive, symétrique et régulière; on a évidemment $\sigma_{2p-1} \subseteq \sigma_{2p} \subseteq \sigma_{2p+1}$.

Si Σ est une équivalence régulière et simplifiable de D, on a $\sigma_{2p+1} \subseteq \Sigma$. Car $a \, \sigma_{2p+1} b$ entraîne $a \, \sigma_{2p} m_1$, $m_1 \, \sigma_{2p} m_2$, $\ldots$, $m_n \, \sigma_p \, b$ et comme on a, d'après un résultat précédent, $\sigma_{2p} \subseteq \Sigma$, il résulte que :

$$a\Sigma m_1,\ m_1 \Sigma m_2,\ \ldots,\ m_n \Sigma b, \text{ d'où, } \Sigma \text{ étant transistive, } a\Sigma b.$$

Les relations σ_{2p} et σ_{2p+1} ont donc bien les propriétés annoncées au début du paragraphe 2.

3. Enfin, nous définissons la relation $\Sigma^\star$ en prenant la réunion des relations σ_i :

$$\Sigma^\star = \bigcup_{i \geq 1} \sigma_i.$$

Il revient au même de poser $a \Sigma^\star b$ si et seulement s'il existe un entier naturel n tel que $a \sigma_n b$ pour $\sigma_n \in (S)$.

$\Sigma^\star$ est la plus fine équivalence régulière et simplifiable de D.

La réflexivité et la symétrie sont immédiates; la transitivité et la régularité résultent du fait que les σ_i forment une chaîne et que les σ_{2p+1} sont des équivalences régulières.

$\Sigma^\star$ est simplifiable; car si a, b, $t \in \mathrm{D}$ sont tels que, par exemple, on ait $at\,\Sigma^\star\,bt$, il existe un entier p tel que $at\,\sigma_{2p-1}\,bt$; comme σ_{2p-1} est régulière, pour un couple quelconque x, y d'éléments de D, on a

$$xa(ty)\,\sigma_{2p-1}\,xb(ty),$$

c'est-à-dire $a\sigma_{2p}b$ et par conséquent $a\Sigma^\star b$.

Que $\Sigma^\star$ soit la plus fine des équivalences régulières et simplifiables de D est la conséquence immédiate du fait que chaque σ_i est contenue dans toute équivalence régulière et simplifiable de D.

Remarque. — Si D est un demi-groupe stationnaire, la suite (S) se réduit à ses deux premiers termes.

(*) Séance du 19 septembre 1960.

(1) P. Dubreil, *Algèbre*, I, 2e éd., *Cahiers Scientifiques*, Gauthier-Villars, Paris.

(2) G. Thierrin, *Alger-Mathématiques*, 3, n° 2, 1956.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE, — *Géométrie projective différentielle des variétés de cônes.* Note (*) de MM. **Gheorghe Gheorghiev** et **Ili Popa**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Application de la méthode du repère mobile aux cônes quadratiques. Suite d'une Note précédente.

5. *Variétés de cônes quadratiques.* Par rapport à des repères formés par $A_0 A_3 = g$, $A_0 A_2$ une autre génératrice du cône local, $A_0 A_1$ la droite d'intersection des plans tangents le long de ces génératrices et $A_0 U$ de manière à réduire l'équation du cône local à la forme $[x^1]^2 - 2x^2 x^0 = 0$, on a (*cf.* § 1)

$$\Gamma^1_{3t} = \Gamma^2_{1t} = 1 \qquad \text{et les autres} \quad \Gamma^j_{ik} = 0.$$

En intégrant le système donné par les formules de Frenet, on trouve

$$A_2 = A_2^0, \qquad A_1 = A_1^0 + tA_2^0, \qquad A_0 = A_3^0 + tA_1^0 + \frac{t^2}{2} A_2^0$$

avec $A_0 A_i^0$, $A_0 U^0$ droites fixes passant par A_0 et caractérisées de la même manière que $A_0 a_i$, $A_0 U$. Ca veut dire qu'on peut attacher des repères intrinsèquement liés au cône quadratique local et non seulement à ses génératrices, ϖ_i^j étant les pfaffiens d'un déplacement du repère $A_0 A_i^0 U^0$ et en notant $\varpi_i^j = \gamma_{ik}^j \varpi_0^k$, on trouve pour la courbure normale d'une courbe admissible de la variété

$$x_n = \Gamma^2_{33} = \gamma^2_{33} + t(\ldots) + \ldots + \frac{t^6}{8}\gamma^3_{22},$$

d'où il s'ensuit que, sur chaque cône local, il existe généralement un sextuple de tangentes asymptotiques.

Nous prendrons, pour la normale projective $A_0 A_2^0$ (la même pour tout plan tangent), une de ces tangentes asymptotiques. Par rapport à cette normale, les tangentes aux lignes de courbure de seconde espèce (dont l'une se confond avec la normale $A_0 A_2^0$) sont données par

$$\gamma^1_{23} + t(\gamma^3_{23} - \gamma^1_{21}) + t^2\left(\frac{1}{2}\gamma^1_{22} - \gamma^3_{21}\right) + \frac{t^3}{2}\gamma^3_{22} = 0.$$

En prenant pour $A_0 A_3^0$ et pour l'une des intersections du plan $A_0 U^0 A_1^0$ avec le cône local les deux tangentes principales restantes, nous aurons

$$\gamma^3_{22} = \gamma^1_{23} = \gamma^3_{23} - \gamma^1_{21} - \sqrt{2}\left(\gamma^3_{21} - \frac{1}{2}\gamma^1_{22}\right) = 0.$$

On achève la détermination du repère invariant de la même manière que dans le cas général et l'on aura encore

$$\gamma^2_{12} = \gamma^2_{32} = \gamma^1_{21} = \gamma^1_{12} + \gamma^1_{22} + \gamma^1_{32} - \gamma^2_{22} - 1 = 0.$$

Les variétés quadratiques Tzitseica — variétés à lignes de courbure de deuxième espèce indéterminées — jouissent de la propriété remarquable et caractéristique (dans le cas $\gamma_{21}^{3} \neq 0$) d'avoir le cône Malus relatif à la normale $A_0 A_2^0$ coïncident avec celui de la variété.

6. *Variétés linéaires.* — Par une voie tout à fait semblable à celle du paragraphe précédent, on définit un repère invariant, avec $A_0 A_0^2$ la normale de Bortolotti, $A_0 A_1^0$ les tangentes asymptotiques, $A_0 U^0$ l'une des quatre droites d'intersections des cônes Malus correspondants et les points déterminés de la même manière que dans les cas précédents.

Les variétés linéaires Tzitzéica (à lignes de courbure de seconde espèce indéterminées) jouissent de la propriété d'avoir $A_0 A_2$ unilatéralement conjuguée aux arêtes $A_0 A_1$ et $A_0 A_3$ dans les plans respectifs et d'avoir les courbures Tschebycheff égales.

Les variétés linéaires Tzitzéica-Wilczynski en sont un cas particulier (deux conditions supplémentaires).

(*) Séance du 19 septembre 1960.

RELATIVITÉ. — *Étude de la théorie de Jordan-Thiry dans le cas purement gravitationnel où la matière n'est pas chargée.* Note de Mme **Aline Surin**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans deux précédentes Notes [1], nous avons étudié les équations de champ et de mouvement en théorie de Jordan-Thiry, dans le cas de la première approximation. Il est à noter que nous avons trouvé un terme supplémentaire qui n'intervient pas dans les équations de mouvement de l'Électromagnétisme classique. Ce terme n'est pas négligeable, aussi avons-nous été amenés à considérer à nouveau le choix de la métrique de V_4. Rappelons que le tenseur d'impulsion-énergie de V_5, $\Theta_{\alpha\beta}$ généralise formellement celui de la Relativité générale, dans le cas purement gravitationnel; $\Theta_{\alpha\beta}$ est alors bien déterminé en première approximation, en imposant la condition suivante : les équations de champ de V_5, $S_{\alpha\beta} = \Theta_{\alpha\beta}$, doivent entraîner en première approximation la théorie provisoire de l'Électromagnétisme.

$S_{\alpha\beta}$ désigne le tenseur d'Einstein de V_5 munie de la métrique

$$d\sigma^2 = \gamma_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta \qquad (\alpha, \beta = 0, 1, 2, 3, 4).$$

Rappelons qu'en repère orthonormé de V_5 (ce qui est indiqué en soulignant les indices), nous avons [2]

$$S_{\underline{i}\,\underline{j}} = \dot{S}_{\underline{i}\,\underline{j}} + \frac{3}{4} g_{\underline{i}\,\underline{j}}\, g^{\underline{p}\,\underline{q}} \frac{\partial_{\underline{p}} \lambda}{\lambda} \frac{\partial_{\underline{q}} \lambda}{\lambda} - \frac{3}{2} \frac{\partial_{\underline{i}} \lambda}{\lambda} \frac{\partial_{\underline{j}} \lambda}{\lambda}$$

$$+ \frac{1}{\lambda}\left[\nabla_{\underline{i}}\, \partial_{\underline{j}} \lambda - g_{\underline{i}\,\underline{j}}\, \Delta\lambda\right] - \frac{\beta^2 \lambda}{\xi} 2\pi c^2 \overset{*}{\mathfrak{T}}_{\underline{i}\,\underline{j}} - \frac{1}{\xi}\left[\nabla_{\underline{i}}\, \partial_{\underline{j}} \xi - g_{\underline{i}\,\underline{j}}\, \Delta\xi\right],$$

$\dot{S}_{\underline{i}\,\underline{j}}$ est le tenseur d'Einstein de V_4, munie de la métrique

$$d\overset{*}{s}{}^2 = \overset{*}{g}_{ij}\, dx^i\, dx^j \qquad (i, j = 1, 2, 3, 4),$$

où

$$\overset{*}{g}_{ij} = \lambda\, g_{ij} = \lambda\left(\gamma_{ij} - \frac{\gamma_{i0}\, \gamma_{j0}}{\gamma_{00}}\right).$$

Dans tout ce qui suit, nous nous placerons dans le cas de matière non chargée ($\mu = 0$).

Il y a un arbitraire dans le choix de λ. Posons

$$\lambda = \xi = \frac{\Lambda_0}{c^2} + \frac{\Lambda_1}{c^4} + O\left(\frac{1}{c^6}\right).$$

Quel que soit le choix de Λ_0, les équations de champ de V_5, déterminent en première approximation le tenseur fondamental $\gamma_{\alpha\beta}$. Nous trouvons alors

$$\overset{*}{g}_{AB}(2) = -\delta_A^B (2U + \Lambda_0),$$

$$\overset{*}{g}_{44}(2) = -2U + \Lambda_0,$$

$$\overset{*}{g}_{4A}(3) = \gamma_{4A}(3).$$

Donc si nous voulons que, dans le cas purement gravitationnel, $d\bar{s}^2$ représente en première approximation la métrique de la Relativité générale, il est nécessaire et suffisant que $\Lambda_0 = 0$. Donc

$$\lambda = 1 + O\left(\frac{1}{c^2}\right).$$

Or, d'après les équations de champ :

$$\xi = 1 + \frac{4U}{3}\frac{1}{c^2} + O\left(\frac{1}{c^4}\right).$$

Essayons maintenant d'assurer globalement la condition suivante :

$$S = \underline{S} \quad (\rho = 0),$$

c'est-à-dire

$$(2') \qquad \frac{3}{4} g_{\underline{ij}} g^{\underline{pq}} \frac{\partial_p \lambda}{\lambda} \frac{\partial_q \lambda}{\lambda} - \frac{3}{2} \frac{\partial_i \lambda}{\lambda} \frac{\partial_j \lambda}{\lambda} + \frac{1}{\lambda}\left[\underline{\nabla_i \partial_j} \lambda - g_{\underline{ij}} \Delta\lambda\right] - \frac{1}{\xi}\left[\underline{\nabla_i \partial_j} \lambda - g_{\underline{ij}} \Delta\xi\right] = 0.$$

Si $\lambda = \xi + O(1/c^4)$, (2′) est vérifiée en première approximation. Nous allons voir que nous obtenons une contradiction, en deuxième approximation. Posons

$$\alpha = \frac{4U}{3}.$$

La condition (2′) peut alors s'écrire

$$(3) \qquad \partial_A^B \partial_{CC} \Lambda_1 + \partial_{AB} \Lambda_1 + \frac{3}{4} \delta_A^B \partial_C \alpha \partial_C \alpha - \frac{3}{4} \partial_A \alpha \partial_B \alpha = 0,$$

$$(4) \qquad \partial_{CC} \Lambda_1 + \frac{3}{4} \partial_C \alpha \partial_C \alpha = 0,$$

$$(5) \qquad \partial_{At} \Lambda_1 = \frac{3}{2} \partial_A \alpha \partial_t \alpha$$

(l'indice C répété deux fois doit être sommé). L'équation (3) entraîne

$$(3') \qquad 4 \partial_{CC} \Lambda_1 + \frac{3}{2} \partial_C \alpha \partial_C \alpha = 0,$$

(3′) et (4) sont compatibles seulement si $\partial_C \alpha \, \partial_C \alpha = 0$.

Ce résultat est incompatible avec $\alpha = 4\,U/3$.

Conclusions. — *a.* Quel que soit le choix de λ, la variété V_4, munie de la métrique $d\bar{s}^2 = \lambda\, g_{ij}\, dx^i\, dx^j$, ne peut être identifiée au cadre de la Relativité générale (l'impossibilité a été établie en l'absence de charge et en deuxième approximation).

b. Les équations de mouvement en première approximation font intervenir le tenseur d'Einstein en deuxième approximation. La condi-

tion (2) ne pouvant être satisfaite en deuxième approximation, il n'était pas possible de prévoir que nous retrouverions les équations de mouvemen classiques, en première approximation.

Cependant, il faut remarquer qu'il eut été possible de retrouver les équations de mouvement classiques, sans que le choix de λ nous ait permis d'identifier V_4 au cadre de la Relativité générale.

c. Les équations de mouvement obtenues en théorie de Jordan-Thiry nous permettent de conclure que V_4 ne doit pas être munie d'une métrique conforme $\lambda\, g_{ij}$, cela quel que soit λ.

(1) A. Surin, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1805; 249, 1959, p. 2279.
(2) F. Hennequin, *Thèse*, Gauthier-Villars, Paris, 1956, p. 52.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude des propriétés semi-conductrices des séléniures et tellurures de germanium et d'étain.* Note de M. **Jan-Willy Verstrepen**, présentée par M. Jean Wyart.

L'intérêt pour les propriétés thermoélectriques des semi-conducteurs s'est fortement accru au cours des dernières années. Nous basant sur les résultats intéressants récemment obtenus pour différents séléniures et tellurures, nous avons entrepris l'étude des séléniures et tellurures d'étain. On pouvait, en effet, s'attendre à ce que ces composés soient des semi-conducteurs. Aucune donnée n'existait quand nous avons entrepris ce travail mais, récemment, Asanabe [1] a, dans une courte Note, fourni quelques données à leur sujet. Afin de disposer de composés d'un très haut degré de pureté, les éléments étaient d'abord soumis à un processus de purification poussé de façon à ce qu'aucune impureté ne pouvait plus être décelée par voie spectrographique. L'étain, le germanium et le tellure étaient soumis ensuite à un raffinage par zones, le sélénium à des sublimations répétées. Pour synthétiser les composés proprement dits, les éléments étaient fondus ensemble en proportion stœchiométrique dans des tubes en quartz scellés, préalablement évacués. Des diagrammes aux rayons X ont été faits dans chaque cas afin de vérifier que la réaction avait été complète. Des parallélépipèdes ayant $15 \times 3 \times 3$ mm ont été découpés et les mesures de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température ont été faits sur ces échantillons. La méthode et l'appareillage utilisés à cet effet étaient pratiquement identiques à ceux décrits par Middleton et Scanlon [2]. Les mesures ont été effectuées dans un intervalle de températures allant de 140 à 800° K.

Ces expériences ont démontré qu'il existe une grande différence entre les deux séléniures et leurs tellurures correspondants. Dans l'intervalle de température étudié, les tellurures d'étain et de germanium ont un comportement métallique prononcé. La résistivité, de l'ordre de $10^{-4}\,\Omega$.cm, augmente légèrement quand la température croît, tandis que le pouvoir thermoélectrique est plutôt petit (50 μV/° C) et ne varie pas notablement en fonction de la température. Il n'est pas exclu qu'il s'agit ici d'un cas de dégénérescence et que les mesures effectuées aux températures plus basses révèlent les propriétés semi-conductrices attendues.

Les deux séléniures au contraire se comportent comme de vrais semi-conducteurs. La variation de la résistivité avec la température est analogue pour les deux composés; dans chaque cas la résistivité est de l'ordre de $10^{3}\,\Omega$.cm aux basses températures et descend jusqu'à $10^{-1}\,\Omega$.cm aux températures élevées. Le pouvoir thermoélectrique est très élevé, à la température ambiante il est de 600 μV/° C, mais décroît très vite aux hautes températures. Notons aussi le très grand pouvoir thermoélectrique

du SnSe aux basses températures, ce qui peut être expliqué par un effet d'entraînement de phonons. Des échantillons obtenus en mélangeant les composés décrits en proportions connues ont également été examinées. Il est apparu que les propriétés des systèmes SnTe-GeTe et SnSe-GeSe sont analogues à celles de composés purs.

Une transition continue des valeurs numériques est observée en allant respectivement du SnTe ou du SnSe au GeTe ou au GeSe. Les mélanges SnTe-SnSe ne montrent pas cette même continuité. Ils gardent les propriétés analogues à celles du SnTe ou du GeTe jusqu'à ce que la proportion du tellurure dans le mélange devienne inférieure à 25 %.

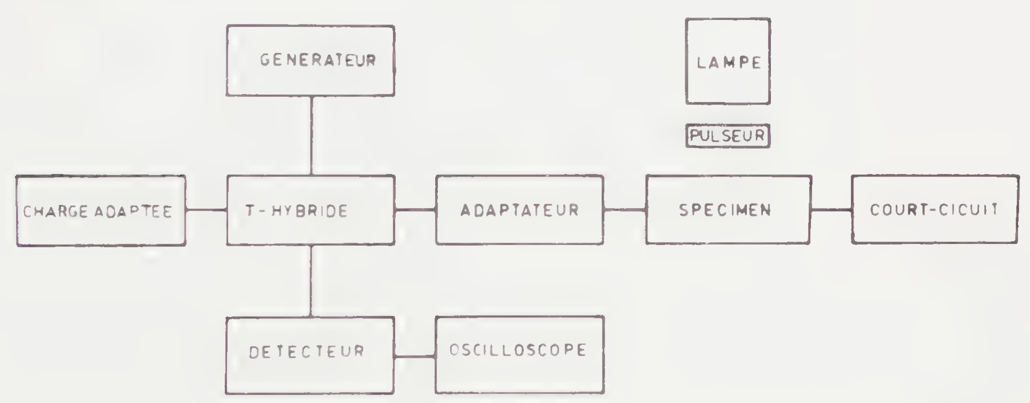
Les mesures de résistivité et pouvoir thermoélectrique, combinées avec des mesures de l'effet Hall, nous donneront un aperçu complet des constantes caractéristiques des semi-conducteurs étudiés. Les mesures de l'effet Hall sont entreprises en ce moment, mais se révèlent très délicates à cause de la faible valeur numérique de ce coefficient. Nous espérons en publier les résultats ultérieurement.

(1) S. Asanabe, *J. Phys. Soc. Japan*, 14, 1959, p. 281.
(2) A. E. Middleton et W. W. Scanlon, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 219.

(*Laboratoire de Cristallographie de l'Université de Gand, Rozier, 6, Gand, Belgique.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *La mesure du temps de vie des porteurs minoritaires dans les semi-conducteurs.* Note de MM. **Wilfried de Kinder** et **Joost Vennik**, présentée par M. Jean Wyart.

La connaissance du temps de vie des porteurs minoritaires dans les semi-conducteurs est d'une importance technique considérable. Il est, de ce fait, utile de disposer de méthodes qui permettent la mesure exacte et rapide de ce facteur. La méthode couramment employée est basée sur la photoconductivité. Un courant constant traverse le spécimen et la chute de tension est observée sur un oscilloscope. Quand des porteurs minoritaires sont injectés, le plus souvent par une irradiation du spécimen durant un temps donné, la variation de la chute de tension donne une image fidèle du comportement de ces porteurs dans le spécimen. Ceci nécessite des contacts ohmiques sur l'échantillon à examiner, ce qui est assez facile dans le cas du germanium mais devient beaucoup plus difficile, sinon impossible, quand on a affaire à du silicium ou à des composés intermétalliques.



Pour parer à ces difficultés, Ramsa, Jacobs et Brand [1] ont mis au point une méthode de mesure à l'aide d'ondes centimétriques. L'échantillon qu'on se propose de mesurer a la forme d'un parallélépipède dont la section est faible par rapport à la hauteur. Il est introduit dans un guide d'ondes de façon que sa plus grande face est parallèle au vecteur électrique de l'onde centimétrique. Des porteurs minoritaires sont injectés en irradiant le spécimen par un faisceau pulsé de rayons infrarouges. La conductivité de l'échantillon est de ce fait modulée et également la transmission de l'onde centimétrique qui en est une fonction directe. Cette modulation est détectée à l'aide d'une diode placée derrière l'échantillon. Ramsa et ses collaborateurs admettent que les courbes de décroissance de la transmission ainsi obtenues sur l'oscilloscope correspondent exactement à la décroissance des porteurs minoritaires, c'est-à-dire qu'on peut en déduire

le temps de vie. Toutefois, les auteurs précités négligent la réflexion de l'onde centimétrique sur le spécimen, qui est, dans certains cas, également fonction de sa conductivité. A l'appui de cette thèse, citons un travail théorique d'Atwater (²) paru alors que le travail faisant l'objet de cette Note était déjà terminé, et dans lequel l'auteur examine les conditions dans lesquelles les hypothèses de Ramsa et collaborateurs sont valables.

Afin de contourner les difficultés citées, nous avons utilisé le montage suivant (*fig.* 1).

Un klystron 2 K 25 alimente un T-hybride dont une extrémité est fermée par une impédance caractéristique. Le second bras du pont contient le spécimen, un adaptateur et un court-circuit calibré. Ceci permet de réaliser l'équilibre dans l'absence d'illumination du spécimen. En pratique, on laisse subsister un léger déséquilibre pour donner une polarisation optimale au détecteur. Par l'injection de porteurs, l'impédance du spécimen change, sa variation peut être mesurée sur l'oscilloscope et l'on en déduit des temps de vie. Pour des spécimens de germanium nous avons comparé des valeurs ainsi obtenues à celles obtenues à l'aide de la méthode classique. Des valeurs pratiquement identiques ont été obtenues. Ceci indique que le montage employé est satisfaisant.

(¹) A. P. Ramsa, J. Jacobs et F. A. Brand, *J. Appl. Phys.*, 30, 1959, p. 1054.
(²) H. A. Atwater, *J. Appl. Phys.*, 31, 1960, p. 938.

(*Laboratoire de Cristallographie de l'Université de Gand, Rozier*, 6, *Gand, Belgique.*)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Absorption optique due à l'introduction de carbone dans le réseau de silicium.* Note de MM. **Minko Balkanski, Waclaw Nazarewicz** et **Édouard da Silva**, présentée par M. Jean Lecomte.

Des perturbations sur les propriétés cristallographiques du silicium dues à la présence de carbone, nous ont amenés à entreprendre une étude systématique du comportement du carbone comme impureté neutre dans le silicium. Une des premières constatations sur l'effet du carbone est qu'en sa présence, il est impossible de produire des monocristaux de silicium. Le monocristal de silicium présente des macles à partir d'une certaine concentration en carbone. Pour distinguer cet effet de celui de l'oxygène et de l'azote, qui sont aussi des impuretés neutres pour le silicium, nous avons entrepris l'étude spectroscopique du silicium dopé au carbone. Les spectres d'absorption infrarouge du silicium, contenant de l'oxygène, sont bien connus ([1]). Il existe aussi quelques mesures concernant l'absorption optique due à l'azote ([2]), et des études préliminaires, sur les spectres d'absorption du silicium contenant du carbone, ont été faites par G. Sanchez du Laboratoire de Recherches de W. R. Grace à Clarksville. L'étude systématique d'une trentaine d'échantillons de silicium, dans lesquels des teneurs variables en carbone ont été intentionnellement introduites, montre un pic d'absorption situé à $12{,}20 \pm 0{,}05\ \mu$.

Les spectres de transmission ont été tracés avec un spectrographe Perkin-Elmer 13 U avec optique en Na Cl, avec des échantillons placés dans un cryostat à hélium liquide et des mesures faites à la température de l'hydrogène liquide (20° K), de l'azote liquide (78° K) et à la température ambiante. Dans un four spécialement conçu pour cet usage, des expériences ont été poursuivies à des températures plus élevées allant jusqu'à 673° K.

La bande d'absorption optique, caractéristique de la présence de carbone dans le silicium, se situe dans la région du spectre d'absorption optique due aux vibrations de réseaux du silicium pur. Ce spectre provenant de phonons couplés a été étudié par Johnson ([3]) et récemment repris dans notre Laboratoire. Dans la région entre 5 et 15 μ, les pics d'absorption infrarouge ne dépassent pas 3 cm^{-1}. Le coefficient d'absorption du pic, le plus proche de celui que nous considérons comme caractéristique de la présence de carbone, est de 2,3 cm^{-1} et se trouve à 12,21 μ pour le silicium pur. Le faible coefficient d'absorption témoigne du fait qu'on ait affaire à des processus de second ordre (coopération de deux phonons). L'introduction de carbone dans le silicium pur fait apparaître des valeurs même supérieure à 60 cm^{-1} pour des échantillons fortement dopés.

L'intensité de l'absorption infrarouge paraît être proportionnelle à la concentration de carbone dans le silicium. Sur la figure 1, sont donnés à titre d'exemple, les spectres d'absorption optique pour des échantillons de différentes teneurs en carbone, l'échantillon n° 1 est supposé être exempt de carbone.

L'effet de la température semble être un léger déplacement de la position

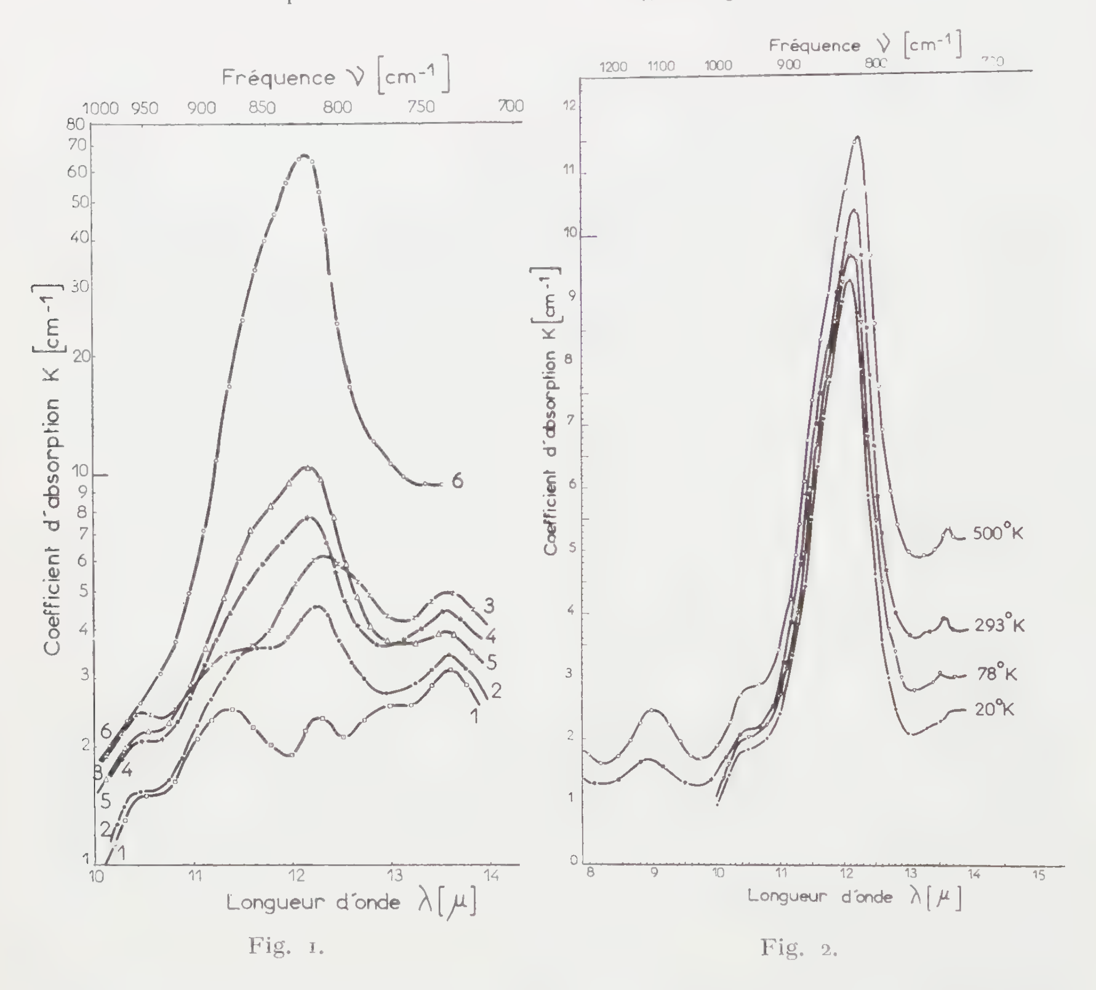


Fig. 1. Fig. 2.

du pic, dont le coefficient est $\partial E/\partial T \sim -10^{-5}$ eV/° C. Le coefficient d'absorption ne varie pas en fonction de la température, si l'on tient compte de l'absorption due aux porteurs libres. Sur la figure 2 sont données les courbes d'absorption d'un échantillon à différentes températures.

L'introduction d'un défaut, dans le cas présent un atome étranger dans un cristal idéal, perturbe les modes normaux de vibrations. Dans certains cas, les défauts introduits créent un mode de vibrations localisées. L'étude de l'absorption, due aux vibrations d'une impureté neutre dans un semi-conducteur, apporte des informations intéressantes sur les modes localisés dans le réseau, et fournit des données expérimentales nécessaires pour la théorie de ce problème.

On peut admettre que le carbone se trouve en position de substitution dans le silicium en raison de sa structure électronique. Dans ce cas, le pic à $12,20 \pm 0,05\,\mu$ peut être attribué aux vibrations de l'atome de carbone. Ce pic apparaît exactement à l'endroit où se trouve la bande de rayonnement restant dans le Si C.

Si l'on admet que le Si C est à peu près ionique avec une concentration de $N = 4,84.10^{22}$ paires d'ions par centimètre cube, on peut calculer la concentration de carbone nécessaire pour obtenir un coefficient d'absorption de $10\,\text{cm}^{-1}$. Le coefficient d'absorption, pour la bande du rayonnement restant dans le Si C α-II (hexagonal) à $12,6\,\mu$ est environ $1,7.10^{5}\,\text{cm}^{-1}$. L'absorption pour un oscillateur est donc de l'ordre de $10^{-18}\,\text{cm}^2$. Il faut donc environ 2.10^{18} atomes de carbone par centimètre cube (quatre oscillateurs) pour avoir un coefficient d'absorption de $10\,\text{cm}^{-1}$.

La spectroscopie infrarouge du silicium dopé au carbone nous donne donc une méthode sûre de détecter qualitativement la présence du carbone, elle peut aussi devenir une méthode quantitative pour la détermination de la teneur de carbone dans le silicium.

(1) H. J. Hrostowski et R. H. Kaiser, *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 966.
(2) W. Kaiser et C. D. Thurmond, *J. Appl. Phys.*, 30, 1959, p. 427.
(3) F. A. Johnson, *Proc. Phys. Soc.*, 73, 1959, p. 265.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude de la sensibilité des émulsions nucléaires aux températures de l'azote liquide et de l'hélium liquide.* Note (*) de MM. **Louis Avan** et **Claude Dubois**, présentée par M. Gaston Dupouy.

La détermination de la loi de variation de la sensibilité photographique en fonction de la température est susceptible d'apporter une contribution précieuse à la connaissance du mécanisme de formation de l'image latente en photographie nucléaire. La réduction de sensibilité des émulsions aux très basses températures s'interprète généralement en fonction d'une plus faible mobilité des ions argent. Dans cette hypothèse, compte tenu des travaux de Webb et de Bogomolov (1) sur la conductibilité des ions à la température de l'azote liquide, la sensibilité devrait demeurer constante au-dessous de — 186° C.

Dans une première phase de notre étude, nous avons utilisé des émulsions sans support de 200 μ d'épaisseur, de type Ilford K_0, C_2, G_5 et K_5. Les émulsions K_0 sont habituellement destinées à l'enregistrement des traces de fission. Les émulsions C_2 sont utilisées dans les études de radioactivité α. Les émulsions G_5 et K_5 sont sensibles aux électrons relativistes.

Toutes ces émulsions ont été mises en contact avec une poudre fine d'urano-thorianite quelques secondes avant leur introduction dans le cryostat contenant de l'azote liquide.

Pendant toute la durée de l'immersion (2 h), une expérience identique de contrôle a été effectuée à la température ambiante. Toutes les émulsions ont ensuite été développées par la méthode classique à deux températures, la température du stade chaud étant volontairement élevée afin d'éviter

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Émulsion G_5, α; température d'exposition : 20° C. Développement : méthode isothermique à 6° C.

Fig. 2. — Émulsion G_5, α; température d'exposition : azote liquide. Développement : méthode isothermique à 6° C.

Fig. 3. — Émulsion G_5, α; température d'exposition : azote liquide. Développement : méthode à deux températures avec stade chaud à 28° C.

Fig. 4. — Émulsion G_5, particule relativiste avec ionisation au « plateau de Fermi »; température d'exposition : azote liquide. Développement : méthode isothermique à 6° C.

Fig. 5. — Émulsion G_5, particule relativiste avec ionisation au « plateau de Fermi »; température d'exposition : azote liquide. Développement : méthode à deux températures avec stade chaud à 28° C.

Fig. 6. — Émulsion G_5, protons d'une étoile « 2 + On »; température d'exposition : azote liquide. Développement : méthode isothermique à 6° C.

Fig. 7. — Émulsion G_5, proton en fin de parcours issu de l'étoile précédente; température d'exposition : azote liquide. Développement : méthode isothermique à 6° C.

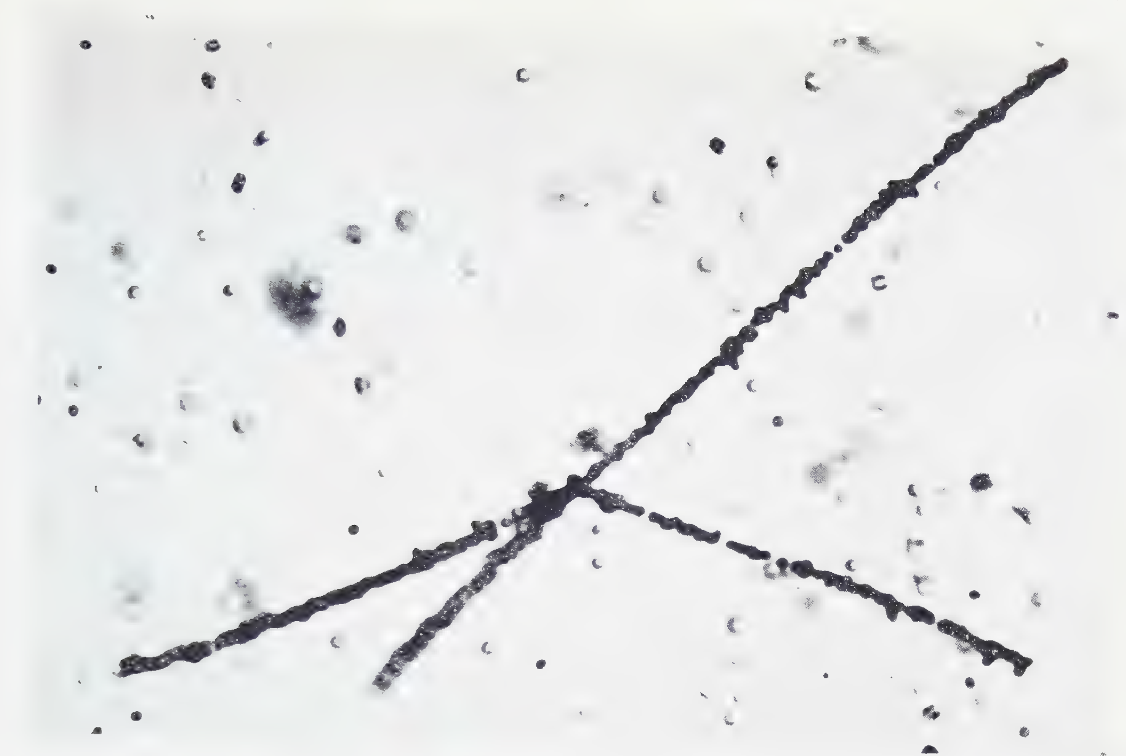


Fig. 1. — G_5, α, A, I 6.

Fig. 2. — G_5, α, N, I 6.

Fig. 3. — G_5, α, N, S 28.

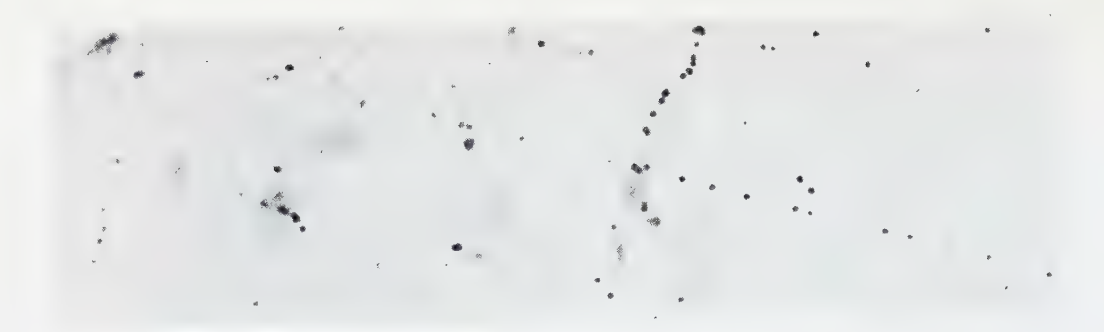


Fig. 4. — G_5, Plateau, N, I 6.

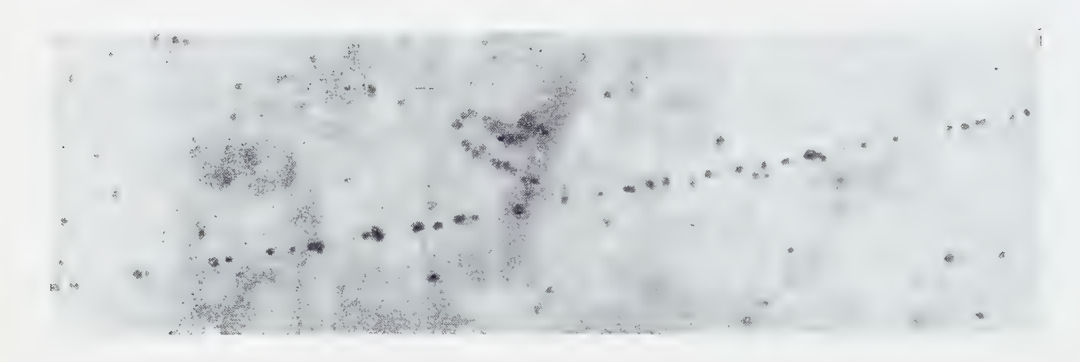


Fig. 5. — G_5, Plateau, N, S 28.

Fig. 6. — G_5, Protons, N, I 6.

Fig. 7. — G_5, N, I 6.



Fig. 8. — G_5, méson μ, N, I 6.



Fig. 9. — G, μ, N, I 8.



Fig. 10. — G_5, μ, N, S 28.

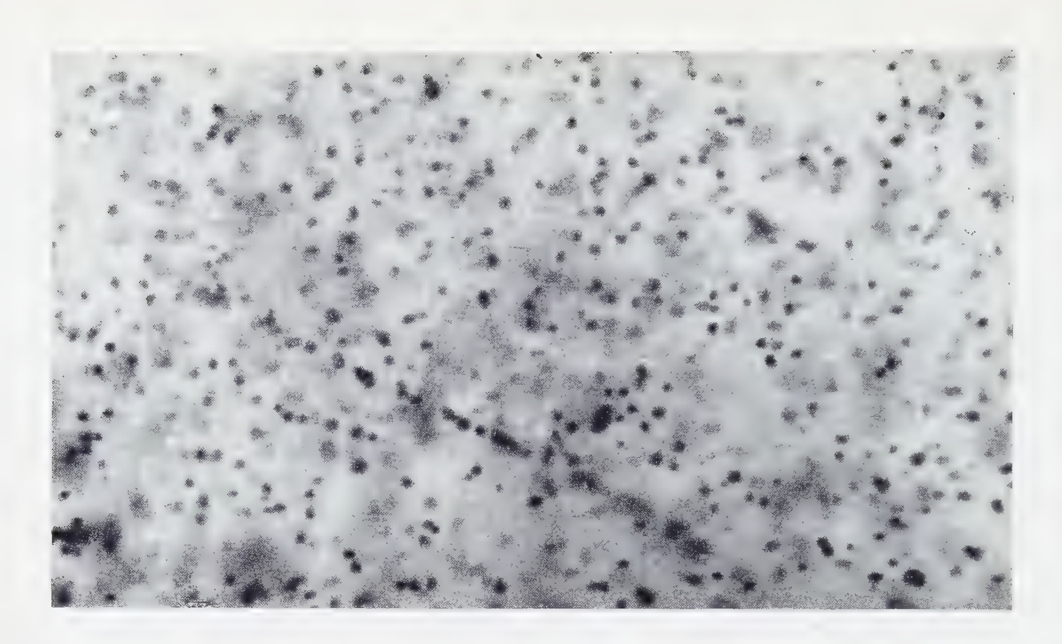


Fig. 11. — K_5, α, He, S 28.

Fig. 12. — G_5, α, He, S 28.

Fig. 13. — G_5, α, He, S 28.

Fig. 8. — Émulsion G_5, méson μ en fin de parcours; température d'exposition azote : liquide. Développement : méthode isothermique à 6° C.

Fig. 9. — Émulsion G_5, méson μ en fin de parcours avec électron de désintégration; température d'exposition : azote liquide. Développement : méthode isothermique à 8° C.

Fig. 10. — Émulsion G_5, méson μ en fin de parcours avec électron Auger; température d'exposition : azote liquide. Développement : méthode à deux températures avec stade chaud à 28° C.

Fig. 11. — Émulsion K_5, α; température d'exposition : hélium liquide. Développement : méthode à deux températures avec stade chaud à 28° C.

Fig. 12 et 13. — Émulsion G_5, α; température d'exposition : hélium liquide. Développement : méthode à deux températures avec stade chaud à 28° C.

Remarque. — Traduction des indications codées qui accompagnent les photographies :

Nous indiquons successivement au-dessous des clichés :

— le type d'émulsion nucléaire : Exemple : G_5;

— la nature de la particule : Exemple : plateau, particule relativiste simplement chargée; avec ionisation au plateau de Fermi;

— la température d'exposition : A, température ordinaire 20° C; N, azote liquide; He, hélium liquide;

— la méthode de développement : I 6, méthode isothermique à 6° C; S 28, méthode à deux températures avec stade chaud à 28° C.

tout sous-développement. Les résultats de cette expérience peuvent se résumer dans le tableau suivant :

	Azote liquide.	Hélium liquide.
K_0	Sensibilité nulle aux rayons α	Sensibilité nulle aux rayons α
C_2	» » »	» » »
G_5	Rayons α presque continus	Rayons α à structure lacunaire
K_5	» » »	Sensibilité faible aux rayons α

Seule, l'émulsion G_5 conserve une sensibilité régulière à la température de l'hélium liquide. Les mesures d'ionisation faites sur une cinquantaine de trajectoires α de parcours supérieur à 40 μ (et donc issues de la désintégration du thorium C′) ont conduit à une densité de grains : $g = 70{,}8$ grains $\pm$ 3,0; soit environ trois fois le minimum d'ionisation.

Dans une deuxième partie, nous avons utilisé les seules émulsions G_5, coulées au laboratoire sur une surface métallique parfaitement polie, séchées pendant 40 h (60 % d'humidité relative) puis découpées en lamelles et enfermées dans un étui parfaitement hermétique aussitôt immergé dans l'azote liquide. L'exposition au rayonnement cosmique a duré trois semaines. Cette méthode a le grand avantage d'éliminer pratiquement tout bruit de fond. Nous avons utilisé ensuite deux types de développement : méthode isothermique à basse température (2) et méthode classique à deux température avec stade chaud à 28° C pendant 1 h. Les émulsions nucléaires Ilford G_5 sont sensibles au minimum d'ionisation

à la température de l'azote liquide et enregistrent régulièrement toutes les trajectoires caractéristiques du rayonnement cosmique (électrons de désintégration de mésons μ, électrons de paires, etc.).

Les mesures d'ionisation se résument ainsi :

Émulsion G_5.	Température ambiante.	Azote liquide, ionisation au « plateau de Fermi ».
Développement isothermique.........	19,8 ± 0,8 (*)	14,8 ± 0,7 (*)
» à deux températures...	31,8 ± 1,2	26,9 ± 1,0

(*) Grains par 100 μ.

On obtient donc dans le cas d'un développement modéré une sensibilité résiduelle voisine de 0,75.

Les clichés ci-dessus résument l'essentiel du travail expérimental. La comparaison des photographies 1, 2 et 3 montre l'importance d'une étude parallèle des conditions d'irradiation et de développement photographique. Il apparaît essentiel de définir, pour une température donnée d'exposition et des particules d'énergie connue, la loi de variation de l'ionisation apparente avec les conditions de développement.

(*) Séance du 5 septembre 1960.

(1) J. H. Webb, *J. Opt. Soc. Amer.*, 28, 1938, p. 249; K. S. Bogomolov, *J. N., P. F. et K.*, n° 1, 1956, p. 6; M. Debeauvais-Wack, *Il Nuovo Cimento*, 10, 1953, p. 611 et 1590; *Colloque de Photographie corpusculaire*, Strasbourg, 1957, p. 125 et 203.

(2) G. Marguin, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2304.

(*Laboratoire de Physique nucléaire, Faculté des Sciences de Clermont.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Origine de la largeur de raie dans la résonance nucléaire des métaux ferromagnétiques.* Note (*) de MM. **Jacques Friedel** et **Pierre G. de Gennes**, présentée par M. Francis Perrin.

On explique la largeur de raie par les variations du champ démagnétisant au voisinage de la surface.

Les raies de résonance nucléaire observées dans les métaux ferromagnétiques sont *larges* : plusieurs centaines de gauss dans le cobalt et dans le fer [1], [2]. L'élargissement est toujours inhomogène [3], [4]. Diverses explications en ont été proposées :

1° Effet d'un gradient de champ électrique non uniforme (dû à des défauts de réseau) sur le moment quadrupolaire du noyau. Cette explication rend peut-être compte d'une partie de la largeur de raie du cobalt, mais elle est inapplicable au fer, de spin nucléaire 1/2.

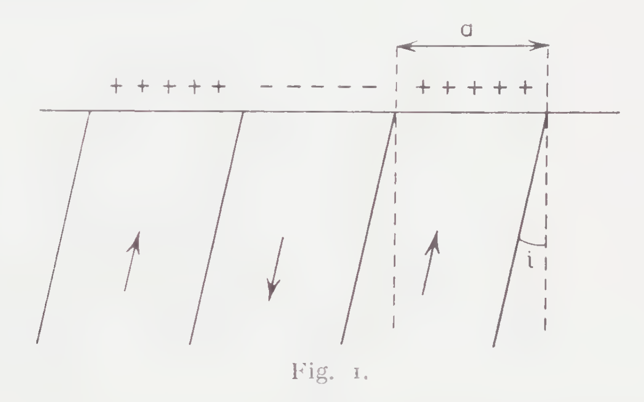


Fig. 1.

2° Effet de la variation de la longueur de l'aimantation électronique dans la paroi de Bloch, entraînant un étalement du champ hyperfin subi par les noyaux de la paroi (qui sont seuls détectés) [5]. On s'attend à ce que la largeur correspondante s'annule aux basses températures, ce qui n'est pas observé.

Nous proposons ici une autre explication, fondée sur la remarque suivante : le champ qui s'exerce sur les noyaux est la somme d'un terme hyperfin (prédominant), du champ extérieur H_e et du champ démagnétisant. Ce dernier compense exactement le champ H_e à l'intérieur d'un grain [6]. (On vérifie d'ailleurs que la fréquence de résonance est dans de larges limites indépendante de H_e.) Il n'en est plus de même au voisinage de la surface, où alternent des extrémités de domaines portant des masses magnétiques des deux signes (*fig.* 1). Or dans un matériau conducteur, en raison de l'effet de peau, seule la surface des grains est observée; ceci

explique que l'élargissement se retrouve même sur des grains de gros diamètre [7].

La largeur de raie est donc liée essentiellement à la structure des domaines superficiels, qui est complexe et relativement mal connue. Il est possible néanmoins de situer les ordres de grandeur et la forme de raie en considérant quelques cas particuliers très simplifiés.

1° Pour un matériau de *forte anisotropie* ($H_A > 4\pi M$) nous nous référerons à la figure 1. En champ nul, on rencontre des bandes de masses magnétiques superficielles de largeur a, la densité de pôles étant

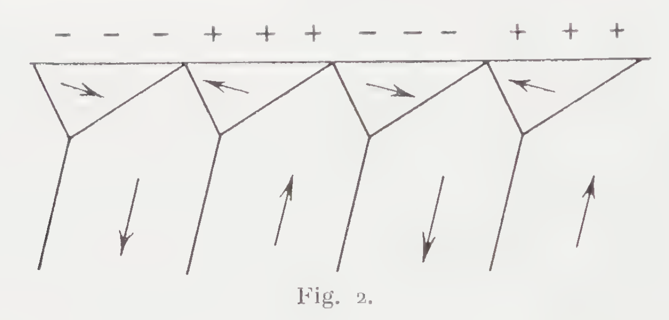


Fig. 2.

$\pm\sigma = \pm M\cos i$. A une bonne approximation, le champ intérieur à la profondeur z est donné par

$$H = 8\sigma e^{-\frac{\pi z}{a}}. \tag{1}$$

La loi de répartition du champ est, à un facteur de normalisation près

$$p_1(H) = \frac{\partial z}{\partial H} e^{-\frac{z}{\delta}}, \tag{2}$$

où δ est de l'ordre de l'épaisseur de peau. Nous poserons $\lambda = a/\pi\delta$. On trouve alors

$$p_1(H) = \begin{cases} \text{Cte} \times H^{(\lambda-1)} & (H < 8\sigma), \\ 0 & (H > 8\sigma). \end{cases} \tag{3}$$

Si $\lambda < 1$ (ce qui est réalisé le plus souvent à la température ordinaire), $p_1(H)$ a un maximum en champ nul. La raie a alors même forme que $p_1(H)$. Si $\lambda < 1$, le calcul de la distribution de la composante de H parallèle au champ hyperfin de chaque spin montre que la raie n'a plus même forme que $p_1(H)$. Dans tous les cas, toutefois, la largeur est de l'ordre de $\overline{8\sigma}$ (où la moyenne est à prendre sur les angles d'incidence i).

2° Pour un matériau de *faible anisotropie* ($H_A < 4\pi M$) des domaines de clôture plus complexes interviennent, tels que celui qui est représenté sur la figure 2. Un calcul variationnel simple pour ce cas (ne faisant apparaître de masses magnétiques que sur la surface extérieure) avec un matériau uniaxe d'énergie magnétocristalline $1/2\ H\ M\sin^2\theta$, donne

$$H = \frac{\pi^2}{16} H_A \cos^2 i \sin i\, e^{-\frac{\pi z}{a}}. \tag{4}$$

D'une façon plus générale, l'équilibre est atteint lorsque l'énergie du champ démagnétisant et l'énergie magnétocristalline sont comparables; le champ démagnétisant résiduel est alors comparable au champ d'anisotropie H_A. Ceci correspond bien aux ordres de grandeur observés dans le fer et le cobalt cubique, et permet d'expliquer aussi :

1° la légère décroissance de la largeur quand la température s'élève (H_A diminuant);

2° la largeur plus élevée dans le cobalt hexagonal (H_A grand) que dans le cobalt cubique [8].

En conclusion, la largeur de raie dans les ferromagnétiques conducteurs fournit une information sur la distribution des champs démagnétisants au voisinage de la surface. Dans les ferromagnétiques isolants au contraire, on doit pouvoir observer la résonance des spins nucléaires compris dans les parois de Bloch internes; la largeur de raie serait alors notablement réduite, notamment aux basses températures, où le mécanisme de Suhl est inopérant [5].

(*) Séance du 19 septembre 1960.

(1) A. C. GOSSARD et A. M. PORTIS, *Phys. Rev. Lett.*, 3, 1959, p. 164.
(2) C. ROBERT et J. M. WINTER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3831.
(3) A. M. PORTIS et A. C. GOSSARD, *Conference on magnetism and magnetic materials*, Detroit, 1959.
(4) C. ROBERT et J. M. WINTER, *Colloque Ampère*, Pise, 1960.
(5) H. SUHL, *B. A. P. S.*, 5, 1960, p. 175.
(6) L. NÉEL, *J. Phys. Rad.*, 5, 1944, p. 241.
(7) J. M. WINTER, Communication privée.
(8) Nous sommes redevables de ces deux remarques au Professeur A. M. Portis.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence et mesure de deux types d'usure des outils en acier rapide.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Pourny** et **Félix Eugène**, présentée par M. Albert Portevin.

Dans une précédente Note (¹), il avait été montré que les variations de la température de coupe en fonction de la vitesse de coupe pouvaient être modifiées par la formation de microsoudures entre le métal usiné et l'outil. Les microsoudures, de caractère endothermique, absorbent une certaine quantité d'énergie thermique issue de l'énergie de frottement et altèrent la relation $\theta_c = KV^n$.

Corrélativement, les conditions de frottement sont profondément modifiées, ce qui permet de discriminer deux types d'usure des outils de coupe, objet du présent document. Le premier type, de caractère mécanique, est provoqué par le déplacement relatif des deux parties en frottement, l'imbrication et le cisaillement des microaspérités de leurs surfaces respectives. Le second type, de caractère physicochimique, est la conséquence des mêmes cisaillements aggravés plus ou moins intensément par une diffusion intermétaux provoquant des microsoudures. Dans un cas, les particules séparées du matériau usiné, pendant la formation du copeau, sont très peu adhérentes sur l'outil, tandis que, dans l'autre elles le sont très fortement.

Des couples outil-pièce, susceptibles de provoquer une arête rapportée soudée, ont été isolés et il a été vérifié qu'une inflexion nettement caractérisée des courbes $\theta_c = f(V_c)$ se produit à partir d'une certaine avance pour des points P correspondant à des conditions de température et de pression bien déterminées pour un couple donné (*fig.* 1).

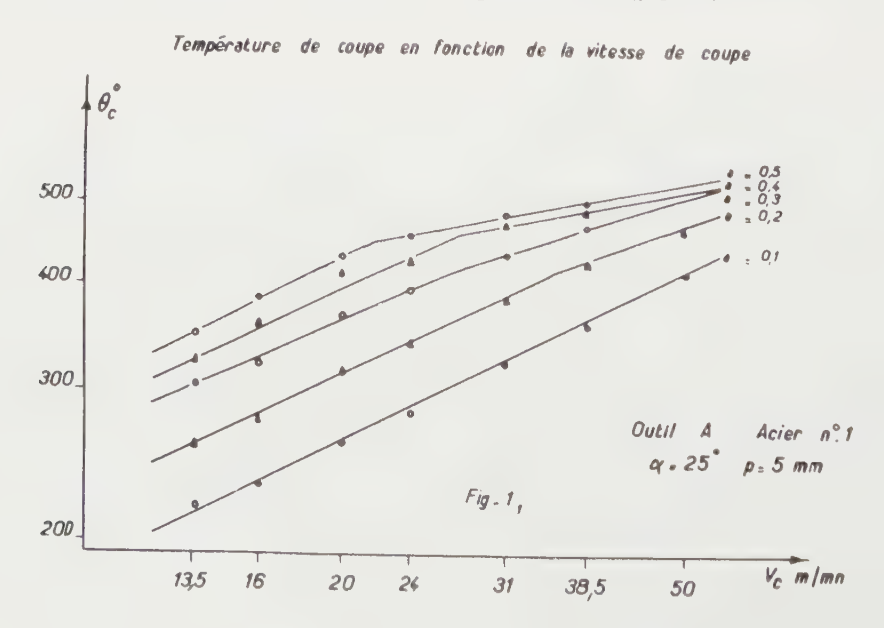
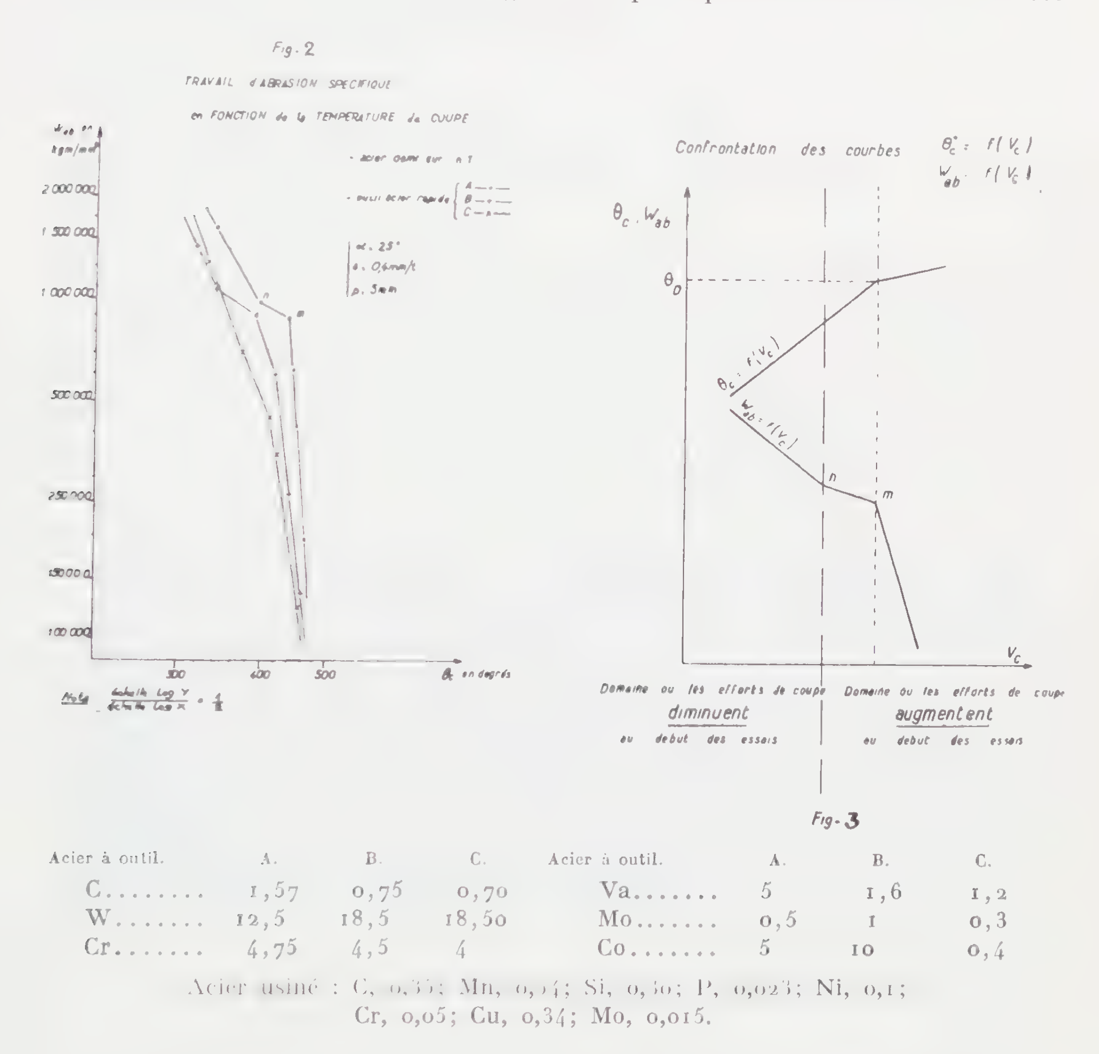


Fig. 1.

Des mesures répétées et cohérentes des usures de l'outil par la méthode de l'abrasion spécifique (travail de frottement nécessaire pour provoquer une abrasion de l'outil de 1 mg) [2], permettent de constater que l'usure augmente plus rapidement après ces points P. Les courbes des variations de l'abrasion spécifique en fonction de la vitesse de coupe sont décomposées en deux demi-droites de *pentes différentes* qui représentent deux modalités



Acier à outil.	A.	B.	C.	Acier à outil.	A.	B.	C.
C........	1,57	0,75	0,70	Va.......	5	1,6	1,2
W.......	12,5	18,5	18,50	Mo.......	0,5	1	0,3
Cr.......	4,75	4,5	4	Co.......	5	10	0,4

Acier usiné : C, 0,35; Mn, 0,54; Si, 0,30; P, 0,023; Ni, 0,1; Cr, 0,05; Cu, 0,34; Mo, 0,015.

d'usure d'outil (*fig.* 2). A une avance donnée, la température de coupe correspondant au point d'inflexion *m* de la courbe $W_{ab} = f(\theta_c)$ est identique à celle du point d'inflexion P de la courbe $\theta_c = f(V_c)$. Pour les aciers rapides à forte teneur en cobalt, les courbes de l'abrasion spécifique en fonction de la température de coupe (*fig.* 2) comportent un palier intermédiaire aux deux demi-droites, qui n'apparaît pas dans la variation de la température en fonction de la vitesse de coupe (*fig.* 1). Pour les couples outil-pièce considérés, le point *n*, où s'amorce le palier des courbes de la figure 2, correspond à un changement du sens de variation des efforts

de coupe pendant la durée de la coupe. Ces efforts mesurés en coupe montrent :

1° une décroissance des efforts au début de l'essai pour les conditions de coupe correspondant aux points situés en deçà de n;

2° une augmentation notable au début de l'essai puis une stabilisation pour les points situés au-delà de n (*fig.* 3).

Le premier stade d'usure représenté par la première demi-droite des courbes de la figure 2 est purement mécanique, les forces diminuent après les premiers temps de l'essai, consécutivement à une accommodation de l'état de surface de l'outil. Au contraire, après le point d'inflexion n qui amorce la transition entre les usures mécaniques et physicochimiques, les efforts augmentent au début de l'essai jusqu'au moment où les forces de liaison interne dans la structure de l'outil sont en équilibre avec les forces d'arrachement des soudures. La partie nm des courbes correspond à un stade où les conditions nécessaires pour la diffusion se trouvent déjà localement existantes. Mais il n'y a pas encore effet de soudure et diffusion sur une grande surface et les courbes de la figure 1 ne traduisent pas encore le phénomène, tandis que les efforts de coupe sont déjà affectés.

Le caractère physicochimique du deuxième type d'usure est mis en évidence par l'analyse micrographique de la surface de frottement de l'outil. Pour les outils en aciers rapides au cobalt, se forme, entre le matériau usiné et le matériau constituant l'outil, une couche homogène de carbures coalescés de microdureté voisine de celle des carbures observés dans les zones de l'outil non affectées par le frottement du copeau. Cette couche ne semble pas composée de particules amassées d'une manière purement mécanique. Elle serait plutôt le résultat d'une modification intense et locale de la structure, par précipitation des éléments carburigènes en solution dans la martensite, à la faveur de la diffusion du cobalt du matériau outil dans le matériau usiné.

Les conditions critiques de température nécessaires pour que l'usure de deux pièces, de compositions données, en contact de frottement, passe d'un caractère mécanique à un caractère physicochimique peuvent être analysées et chiffrées par la méthode pratiquée.

(*) Séance du 19 septembre 1960.

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1965.

(2) *Revue de Métallurgie*, 49, n° 4, avril 1952, p. 267.

MÉTALLURGIE. — *Sur la mise en évidence directe de microhétérogénéités consécutives à la précipitation de carbures dans une austénite* Fe-Ni-Cr. Note (*) de MM. **Jean Philibert**, **Charles Crussard**, **Xavier Wache** et Mlle **Madeleine Gerber**, présentée par M. Albert Portevin.

L'hétérogénéité de la solution solide austénitique à 36 % de nickel et 11 % de chrome avait été mise en évidence par P. Chevenard au moyen de la méthode thermomagnétique. Des analyses à la microsonde de Castaing montrent que cette hétérogénéité se manifeste par la présence d'*auréoles déchromées* (— 3 à — 4 %) et *surnickelées* (+ 5 à + 6 %) autour des carbures précipités.

P. Chevenard a montré que l'analyse thermomagnétique permet l'étude des hétérogénéités d'une solution solide ferromagnétique (1), (2). Il a appliqué cette méthode, en particulier, à l'étude des microhétérogénéités qui accompagnent la précipitation des carbures au cours du revenu d'alliages austénitiques au nickel-chrome hypertrempés. Les figures présentées dans les Mémoires (1) et (2) montrent la variation de l'amplitude et du volume de cette hétérogénéité en fonction de la température et de la durée du

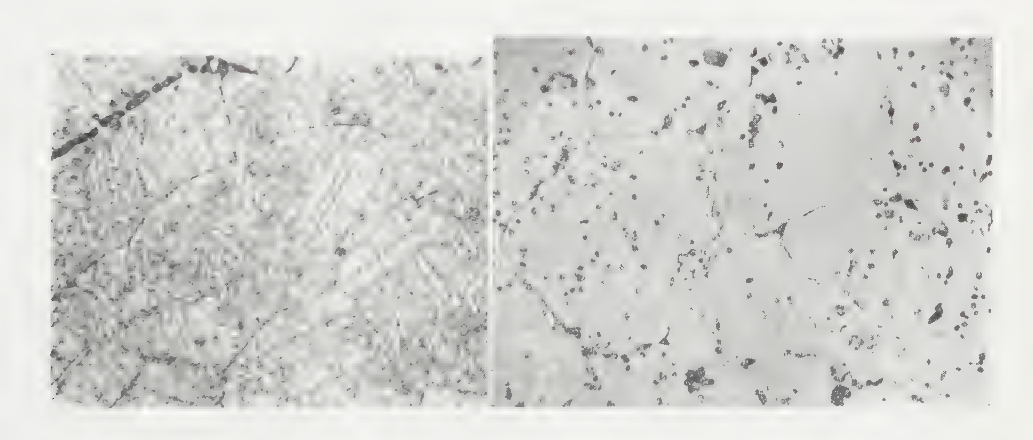


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Trempe eau 1200° (30 mn) et revenu 15 mn à 850° C; point de Curie étalé de 55 à 225° C. (G × 680.)

Fig. 2. — Refroidi à 50° C/h de 1200 à 700° C; point de Curie étalé de 105 à 225° C. (G × 330).

revenu; l'amplitude, mesurée par *l'étalement du point de Curie*, passe par un maximum en fonction du temps de revenu, ce qui s'explique, selon l'auteur, par le fait que « chaque grain de carbure se trouve entourée d'une auréole d'austénite décarburée et déchromée » (2).

Nous avons cherché à mettre directement en évidence ces auréoles, au moyen de la microsonde de Castaing (3), et à mesurer les variations de concentration en éléments d'alliage correspondantes. Pour cette étude nous avons disposé des échantillons utilisés par Chevenard, avec les courbes

thermomagnétiques relatives à chaque traitement thermique [4]. L'examen de ces courbes permet de choisir les échantillons à forte hétérogénéité. Parmi ceux-ci, les plus favorables pour l'analyse ponctuelle seront ceux dont les carbures ne sont ni trop fins ni trop rapprochés.

De telles conditions se sont trouvées réalisées après le traitement thermique suivant : recuit de 30 mn à 1 200° C, refroidissement à 50° C/h jusqu'à 700° C pendant lequel se produit la précipitation, puis refroidissement à l'air. L'étalement du point de Curie (de 105 à 225° C) est important, sans être cependant aussi considérable qu'après une précipitation isotherme (étalement de 55 à 225° C, par exemple, après le traitement suivant : 1 200° C, trempe eau, puis revenu de 15 mn à 850° C). Par contre la coalescence des carbures est fort avancée, comme le montre la micrographie (*fig.* 1 et 2) : le diamètre des carbures peut dépasser 2 μ et de larges plages sont dépourvues de tout précipité.

Les analyses ont été effectuées successivement sur ces plages (diamètre de l'ordre de 50 μ), puis, sur de toutes petites plages (diamètre de l'ordre de quelques microns) entourées de carbures en des points de plus en plus proches de ceux-ci. Dans les premières régions, nous avons constaté l'existence d'une hétérogénéité à l'échelle de l'échantillon; suivant les plages analysées, les concentrations sont comprises entre 9, 5 et 10,3 % pour le chrome, 36,4 et 35,8 % pour le nickel. Au voisinage des carbures les concentrations sont nettement différentes et couvrent un certain domaine de valeurs : 8,7 à 7,75 % pour le chrome, 38,3 à 40,5 % pour le nickel.

L'hétérogénéité n'a pu être décelée au voisinage des joints sans carbures, mais elle apparaît nettement dès que des carbures soulignent le joint. Elle est particulièrement marquée autour des carbures précipités sous forme d'étoiles à trois branches aux points triples. Entre deux branches faisant un angle aigu, les diffusions en sens opposés additionnent leurs effets et étalent l'hétérogénéité sur de plus grandes distances. C'est ainsi que nous avons pu déceler un minimum de chrome égal à 5,5 %, un maximum de nickel à 42 %. Il est raisonnable de penser que ces concentrations sont très voisines des concentrations extrêmes à l'interface carbure/austénite.

De plus, de faibles différences de la concentration en manganèse ont été mesurées. L'ensemble de nos résultats est groupé dans le tableau ci-dessous, où figurent également les points de Curie mesurés sur les mêmes échantillons. Enfin, à titre indicatif, nous indiquons les points de Curie calculés à partir des concentrations que nous avons mesurées et des diagrammes de Chevenard [5]. L'accord avec les points de Curie expérimentaux est satisfaisant, d'autant plus qu'on ne peut attendre une grande précision du calcul pour les raisons suivantes : 1° il existe déjà une hétérogénéité à l'échelle de l'échantillon (c'est-à-dire à l'échelle du millimètre); 2° le choix de la concentration correspondant au point de Curie le plus

élevé est un peu arbitraire, un certain volume d'alliage étant nécessaire pour que son point de Curie soit décelé; 3° le calcul a été fait en se fondant sur les mesures de Chevenard ([5]), mesures effectuées à partir d'alliages de pureté variable et différente de l'alliage étudié ici, particulièrement en ce qui concerne le manganèse.

	Analyses ponctuelles.			Point du Curie	
Région analysée.	Cr.	Ni.	Mn.	calculé (°C).	mesuré (°C).
Austénite sans carbures	10	36	1,55	130	110
« Auréole »	7	41	1,70	235	225
id. extremum	6	42	1,85	–	–

Au cours d'une récente étude ([6]), nous avons analysé des carbures du type $M_{23}C_6$ précipités durant un revenu à 750° C dans un alliage de composition voisine : nous avons déterminé les fractions atomiques dans le métal M du carbure égales à 0,74 pour le chrome, 0,22 pour le fer et 0,04 pour le nickel. Ces carbures étant très riches en chrome et très pauvres en nickel, on doit donc s'attendre à ce que, durant leur croissance, ils draînent du chrome, mais par contre rejettent du nickel dans l'austénite qui les entoure. C'est justement ce qu'établit notre étude, en montrant l'existence *d'auréoles déchromées et surnickelées* autour des carbures.

(*) Séance du 19 septembre 1960.

([1]) P. Chevenard, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1144; 14e *Congrès de Chimie industrielle*, Paris, 1934, n° spécial de *Chimie et Industrie*, 1, 1935.

([2]) P. Chevenard, *Métaux*, 10, 1935, p. 194.

([3]) R. Castaing et J. Descamps, *La Recherche aéronautique*, n° 63, 1958, p. 41-51.

([4]) L'analyse de l'alliage est la suivante : C, 0,33 %; Si, 0,09 %; Mn, 1,50 %; Ni, 36,3 %; Cr, 11 %.

([5]) P. Chevenard, *Travaux et Mémoires du Bureau international des Poids et Mesures*, 17, 1927.

([6]) J. Philibert, G. Henry et J. Plateau, Travail présenté au 5e *Congrès international de Cristallographie*, Cambridge, 1960.

(Institut de Recherches de la Sidérurgie et Laboratoire des Aciéries d'Imphy.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et quelques propriétés des alcoxydes supérieurs de l'étain.* Note (*) de M. **Jean-Claude Maire**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans deux publications antérieures ([1]), ([2]), nous avons décrit la préparation des premiers termes de la série des alcoxydes de l'étain tétravalent ainsi que leur comportement vis-à-vis des organomagnésiens mixtes. La méthode à l'ammoniac qui avait servi à les préparer s'était révélée inutilisable pour la préparation des termes supérieurs. Nous avons pu néanmoins les obtenir par une autre voie, à savoir la réaction d'alcoolyse. Ceci a été rendu possible par l'obtention de deux produits de départ particulièrement faciles à obtenir et à purifier : le tétraéthoxyde d'étain et le tétraisopropoxyde d'étain; le premier possède 2 mol d'alcool éthylique de cristallisation, soit $Sn(OEt)_4 + 2\,EtOH$; le second, 1 mol d'alcool isopropylique, soit $Sn(O\,Pr_{iso})_4 + Pr_{iso}OH$.

Ces deux composés sont obtenus par action de l'alcoolate de sodium correspondant sur une solution de tétrachlorure d'étain dans l'alcool, le sodium et le tétrachlorure étant employés dans les proportions correspondant à la réaction de formation de l'alcoxyde :

$$SnCl_4 + 4\,RONa \rightarrow 4\,NaCl + Sn(OR)_4$$

suivant le mode opératoire suivant :

On ajoute à 156 g d'alcool éthylique 111,5 g de tétrachlorure d'étain. Il se forme le composé $SnCl_4 . 2\,C_2H_5OH$, solide cristallisé. On ajoute alors 50 ml d'alcool pour redissoudre les cristaux. Puis on ajoute l'éthylate de sodium, obtenu à partir de 39,6 g de sodium et 720 ml d'alcool. Après chauffage sous reflux pendant 12 h et filtration à chaud suivie de refroidissement on obtient des cristaux incolores de diéthylate de tétraéthoxyde d'étain. Le même mode opératoire est applicable à l'isopropylate, mais il faut en préparant l'isopropylate de sodium employer deux fois plus d'alcool en raison de la faible solubilité de celui-ci. Il est essentiel pour le succès de ces préparations de respecter rigoureusement les proportions.

Pour passer aux alcoxydes supérieurs il suffit de chauffer ces composés avec la quantité voulue d'alcool à substituer. On recueille l'alcool volatil libéré dans un récepteur gradué, la réaction est terminée quand on a recueilli le volume d'alcool correct, ce qui demande à peu près 12 h. En suivant le volume d'alcool libéré en fonction du temps on peut se faire une idée de la cinétique de la réaction ainsi que nous l'avons indiqué dans une Note antérieure ([3]).

Nous opérons à des températures situées 10° en dessous de la température d'ébullition de l'alcool à substituer. Nous avons pu obtenir ainsi les alcoxydes supérieurs qui contrairement aux premiers termes sont des

liquides distillables quoique pour certains il faille recourir à la distillation moléculaire ainsi qu'il ressort du tableau ci-dessous. De plus si l'on mesure par ébullioscopie, ainsi que nous l'avons fait pour les premiers termes, le degré d'association de ces produits, on trouve qu'ils ne sont pas très éloignés de l'état monomère.

Composés.	É (°C/mm Hg).	C.M.	Remarques.
$Sn(OAm_n)_4$	230/0,7	1,5	Liquide jaune
$Sn(OAm_{iso})_4$	204/2,0	1,05	» »
$Sn(O.CHMePr_n)_4$	205/1,5	1,15	» »
$Sn(O.Am_t)_4$	160/0,6	1,0	» jaune rouge
$Sn(OHex_n)_4$	230/0,1	1,2	» jaune
$Sn(O.CHMeBu_n)_4$	120/10^{-3}	1,0	Solide F 50°C
$Sn(OHept_n)_4$	130/0,4.10^{-3}	1,0	Liquide jaune brun
$Sn(O.CHEtBu_n)_4$	135/10^{-3}	1,0	» »
$Sn(O.Oct_n)_4$	150/0,4.10^{-3}	1,0	» »

Pour les cinq premiers termes de cette série nous avons étudié le comportement de ces alcoxydes vis-à-vis des organomagnésiens mixtes correspondants; ceux obtenus par distillation moléculaire l'ont été en quantité trop faible pour permettre cette étude. On obtient les organostanniques avec un rendement de l'ordre de 65 %. Le tétra-amyl tertiaire-étain n'avait jamais été préparé. C'est un liquide incolore bouillant à 157° sous 19 mm Hg. Nous avons également étudié l'action du bromure d'éthyle-magnésium sur ces composés. On obtient dans tous les cas du tétra-éthyl-étain avec un rendement de l'ordre de 70 % qui varie très peu avec l'alcoxyde de départ.

Ces résultats feront ultérieurement l'objet d'une publication détaillée.

(*) Séance du 19 septembre 1960.

(1) A. Maillard, A. Deluzarche et J.-Cl. Maire, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 853 et 855.

(2) J.-Cl. Maire, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1359.

(3) A. Deluzarche, L. Golder et J.-Cl. Maire, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4376.

(*Institut de Chimie, Strasbourg.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réactivité des aryloxyméthyl-3 hydroxyméthyl-3 oxétannées.* Note de Mme **Jacqueline Seyden-Penne**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'auteur étudie l'action de différents agents nucléophiles sur les aryloxyméthyl-3 hydroxyméthyl-3 oxétannes.

Dans un récent travail [1] nous avons décrit avec MM. J. Cheymol, P. Piganiol et P. Chabrier, la préparation et quelques propriétés des aryloxyméthyl-2 dialcoylaminométhyl-2 propanediols-1.3 (I). Ces composés s'obtiennent à partir des aryloxyméthyl-3 hydroxyméthyl-3 oxétannes (II) dont nous examinerons la réactivité.

$$(HOCH_2)_2C(CH_2OAr)(CH_2NR_2) \quad \text{(I)} \qquad O(CH_2)_2C(CH_2OAr)(CH_2OH) \quad \text{(II)}$$

Ces dérivés (II) possèdent deux fonctions éther-oxyde : l'une interne, l'autre éther de phénol. Il nous a paru intéressant d'étudier l'action de différents réactifs en milieu acide ou en milieu alcalins ur cette molécule.

1. Réactivité de l'acide conjugué de l'oxétanne. — En milieu acide, il a été montré [2], [3] que, comme les oxydes d'éthylène, les oxétannes réagissent sous forme d'acide conjugué (III).

$$H^+O(CH_2)_2C(R)(R') \quad \text{(III)}$$

a. Hydrolyse. — L'acide sulfurique dilué en présence de *p*-dioxanne et à chaud conduit à l'aryloxyméthyl-2 hydroxyméthyl-2 propanediol-1.3 (IV). On peut considérer cette réaction comme du type SN_1 — ou, selon la dénomination de l'école anglaise AC_1 [3]

$$H^+O(CH_2)_2C(CH_2OAr)(CH_2OH) \rightarrow (HOCH_2)(\overset{\oplus}{C}H_2)C(CH_2OAr)(CH_2OH) \xrightarrow{H_2O} (HOCH_2)_2C(CH_2OAr)(CH_2OH) + H^+ \quad \text{(IV)}$$

La fonction éther de phénol n'est pas attaquée. Nous avions déjà préparé les dérivés (IV) par une autre méthode [4] et avons pu les identifier par leur point de fusion mélangé.

b. Action des acides chlorhydrique ou bromhydrique concentrés. — On obtient par action des acides bromhydrique à 25 % ou chlorhydrique concentré sur les oxétannes (II) à froid, soit en phase hétérogène, soit

dans le dioxanne aqueux les aryloxyméthyl-2 halogénométhyl-2 propanediols-1.3 (V, X = Cl ou Br).

$$\begin{matrix} HOCH_2 & & CH_2OAr \\ & C & \\ HOCH_2 & & CH_2X \end{matrix}$$
(V)

Il est à noter que non seulement la fonction éther de phénol n'est pas clivée, mais que le dérivé du gaïacol Ar = $C_6H_4OCH_3$ (*o*) n'est pas déméthylé dans ces conditions.

c. Action des alcools en milieu acide. — De même, l'éthanol absolu en présence d'acide sulfurique et à froid permet d'accéder aux diéthers mixtes : les éthoxyméthyl-2 aryloxyméthyl-2 propanediols-1.3 (V, X = OC_2H_5) aisément identifiables à l'état de bis-*p*-nitrobenzoates.

2. Action des agents nucléophiles en milieu alcalin. — *a. Action des amines secondaires.* — Les amines secondaires attaquent le cycle oxétanne en phase aqueuse, mais la réaction n'a lieu qu'à une température au moins égale à 170°. Searles [5] a montré que l'oxétanne non substitué réagit à 150°.

$$O\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}C\begin{matrix} CH_2OAr \\ CH_2OH \end{matrix} + R_2NH \rightarrow \begin{matrix} R_2\overset{\oplus}{N}HCH_2 & & CH_2OAr \\ & C & \\ \overset{\ominus}{O}CH_2 & & CH_2OH \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} R_2NCH_2 & & CH_2OAr \\ & C & \\ HOCH_2 & & CH_2OH \end{matrix}$$

Ici encore, dans la majorité des cas, la fonction éther de phénol est inattaquée. Toutefois, si le noyau phényl est substitué, on peut observer des réactions secondaires à ce niveau. Par contre, si Ar = α-$C_{10}H_7$, il se produit une aminolyse et l'on obtient alors le bis-diméthylaminométhyl-2.2 propanediol-1.3 (VI).

$$O\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}C\begin{matrix} CH_2OC_{10}H_7(\alpha) \\ CH_2OH \end{matrix} \xrightarrow[H_2O]{(CH_3)_2NH} \begin{matrix} HOCH_2 & & CH_2N(CH_3)_2 \\ & C & \\ HOCH_2 & & CH_2N(CH_3)_2 \end{matrix}$$
(VI)

b. Action des phénates alcalins. — L'attaque (II), nucléophile de l'oxétanne par l'ion phénoxyde nécessite également une température supérieure à 175°, de même que le bis-hydroxyméthyl-3.3 oxétanne [4], tandis que Searles [2a] n'opère qu'à 150° dans le cas de l'oxétanne non substitué. On obtient ainsi le diéther (V, X = OAr) aisément caractérisable à l'état de bis-*p*-nitrobenzoate.

3. Réactivité de la fonction alcool primaire. — Devant cette inertie relative du cycle oxétanne en milieu alcalin, nous avons pu préparer différents dérivés de l'alcool primaire sans altération du cycle.

Par acétylation en milieu pyridiné, on peut doser l'hydroxyle [6].

Les chlorures de benzoyle ou de *p*-nitrobenzoyle en présence de base tertiaire permettent d'accéder aux esters correspondants [VII, $R = C_6H_5$ ou $C_6H_4NO_2$ (*p*)] seuls ces derniers sont solides.

Enfin l'action du phosgène dans le toluène en présence de triéthylamine puis de l'ammoniaque à froid permet d'accéder aux carbamates (VII, $R = NH_2$)

$$\begin{array}{ccccc} & \diagup CH_2 \diagdown & & \diagup CH_2OAr \\ O & & C & \\ & \diagdown CH_2 \diagup & & \diagdown CH_2OCOR \end{array}$$

(VII)

Conclusion. — La substitution en position 3 des deux atomes d'hydrogène de l'oxétanne par des groupements aryloxyméthyl et hydroxyméthyl modifie peu la réactivité de l'acide conjugué (III) du cycle vis-à-vis des agents nucléophiles. Toutefois les réactifs nucléophiles neutres ou chargés négativement n'agissent que dans des conditions plus rigoureuses. Dans l'ensemble, tout comme l'oxétanne, ces dérivés ont une réactivité intermédiaire entre celle des oxydes d'éthylène et celle des éther oxydes.

(1) J. Cheymol, P. Piganiol, P. Chabrier, J. Seyden-Penne, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1498; *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

(2) *a.* S. Searles et C. F. Butler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 56; *b.* S. Searles, K. A. Pollart et F. Block, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 952.

(3) F. A. Long, J. G. Pritchard et F. E. Stafford, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2362.

(4) J. Cheymol, P. Chabrier et J. Seyden-Penne, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3462; *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1184.

(5) S. Searles et V. P. Gregory, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2789.

(6) M. Pesez et P. Poirier, *Méthodes et réactions de l'analyse organique*, I, p. 174, Masson, Paris, 1952.

(*Institut de Pharmacologie, Faculté de Médecine, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la formation sélective des indoles 2.3-disubstitués dans la cyclisation des arylhydrazones des alkyl-méthylcétones.* Note de MM. **Nguyen P. Buu-Hoï** et **Pierre Jacquignon**, présentée par M. Marcel Delépine.

Il est montré que dans la cyclisation des arylhydrazones des alkyl-méthylcétones sous l'action de l'acide chlorhydrique gazeux dissous dans l'acide acétique, il se forme préférentiellement les alkyl-3 méthyl-2 indoles correspondants, à l'exclusion des indoles 2-monosubstitués isomères. Certaines applications de cette constatation à la synthèse et à l'analyse fonctionnelle sont indiquées.

On sait que la cyclisation des arylhydrazones des alkyl-méthylcétones de formule générale $CH_3—CO—CH_2—R$ (R = radical alkyle), lorsqu'elle est réalisée à l'aide du chlorure de zinc ou d'autres sels métalliques, affecte à la fois le groupement méthyle et le groupement méthylène; par exemple, la phénylhydrazone de la méthyl-éthylcétone fournit principalement la diméthyl-2.3 indole, mais également environ 20 % d'éthyl-2 indole [1]. En général, les mélanges d'indoles ainsi obtenus sont très difficiles à résoudre en leurs éléments, et par conséquent, il n'est guère surprenant qu'à part les tout premiers termes de la série, les alkyl-3 méthyl-2 indoles ont rarement pu être préparés à l'état de pureté.

Au cours de nos recherches sur la réaction de Fischer, nous nous sommes aperçus que, lorsqu'on utilise comme catalyseur de cyclisation une solution de gaz chlorhydrique dans l'acide acétique glacial, la réaction ne se fait qu'au niveau du groupement méthylène voisin de la fonction cétone, alors que le radical méthyle reste tout à fait inerte. Par exemple, à partir de la phénylhydrazone de la méthyl-éthylcétone, on obtient exclusivement

CH — CH_3 — NH (I)

R — CH — NH

(II) $R = C_6H_{13}$, (III) $R = C_{10}H_{21}$, (IV) $R = C_{14}H_{29}$, (V) $R = C_{16}H_{33}$

le diméthyl-2.3 indole (I) (fondant à 109°); à partir de la phénylhydrazone de l'acétone elle-même, il ne s'est formé aucun produit d'indolisation, et, après traitement par l'eau alcaline du produit résultant de l'ébullition du réactif de cyclisation avec cette phénylhydrazone, on n'obtient que de la phénylhydrazine régénérée, de l'aniline, de l'ammoniaque, et des traces de substances appartenant au groupe de la quinoléine.

La distinction qu'on peut ainsi faire entre un radical méthyle et un groupe méthylène permet une synthèse facile des alkyl-3 méthyl-2 indoles à l'état de pureté. La technique expérimentale est très simple : elle consiste à chauffer pendant quelques minutes à ébullition un mélange de l'aryl-

hydrazone à cycliser avec un grand excès d'acide acétique glacial saturé au préalable avec du gaz chlorhydrique sec; on verse ensuite dans la soude aqueuse diluée, reprend l'indole formé dans du benzène, sèche la solution benzénique sur Na_2SO_4, chasse le solvant, et distille le résidu sous vide. Les rendements en indoles varient de 70 à 85 % de la théorie. En appliquant cette méthode aux phénylhydrazones de la méthyl-heptyl-cétone, de la méthyl-undécylcétone, de la méthyl-pentadécylcétone et de la méthyl-heptadécylcétone, nous avons pu préparer ainsi les indoles suivants :

1° *l'hexyl-3 méthyl-2 indole* (II), huile jaune pâle, $É_{15}$ 202°; n_D^{24} 1,5675 ($C_{15}H_{21}N$, calculé %, N 6,5; trouvé %, N 6,7); son *picrate* cristallise de l'éthanol en fines aiguilles brun violacé, F 125° ($C_{21}H_{24}N_4O_7$, calculé %, N 12,6; trouvé %, N 12,9). La phénylhydrazone de départ est une huile $É_{15}$ 193°, n_D^{27} 1,5535;

2° *le décyl-3 méthyl-2 indole* (III), huile jaune pâle, $É_{15}$ 239°, n_D^{25} 1,5425 ($C_{19}H_{29}N$, calculé %, N 5,2; trouvé %, N 5,3); *picrate* : prismes brun violacé (de l'éthanol), F 114°. La phénylhydrazone de départ est une huile, $É_{16}$ 239°, n_D^{26} 1,5418;

3° *le tétradécyl-3 méthyl-2 indole* (IV), $É_{15}$ 276°, cristallisant de l'éther de pétrole en aiguilles incolores, soyeuses, F 37° ($C_{23}H_{37}N$, calculé %, N 4,3; trouvé %, N 4,4); *picrate* : prismes brun violacé, onctueux (de l'éthanol), F 112° ($C_{29}H_{40}N_4O_7$, calculé %, N 10,1; trouvé %, N 9,8). La phénylhydrazone de départ est une huile visqueuse, $É_{15}$ 260°, n_D^{25} 1,5278;

4° *l'hexadécyl-3 méthyl-2 indole* (V), $É_{15}$ 284-286°, cristallisant de l'éther de pétrole en aiguilles incolores, onctueuses, F 47° ($C_{25}H_{41}N$, calculé %, N 3,9; trouvé %, N 4,0); *picrate* : prismes brun violacé, brillants (de l'éthanol), F 110° ($C_{31}H_{44}N_4O_7$, calculé %, N 9,6; trouvé %, N 10,0). La phénylhydrazone de départ a les constantes suivantes : $É_{15}$ 278°, n_D^{27} 1,5232.

Outre l'intérêt que présente notre technique pour la synthèse des alkyl-3 méthyl-2 indoles, il se dégage des observations ci-dessus un intérêt en chimie analytique, à savoir une possibilité de différencier une fonction cétone adjacente à un groupe méthyle, d'une fonction cétone adjacente à un radical méthylène. Des applications peuvent être trouvées dans la chimie des stéroïdes : par exemple l'œstrone (VI) fournit une réaction

O

HO

(VI)

CH_3

CO

HO

(VII)

positive dans notre test (coloration brune donnée par le produit de cyclisation de la phénylhydrazone correspondante), tandis que la pregnénolone (VII) fournit une réaction *négative*. Ce test peut être utile lors des déterminations de structure de produits naturels.

(1) A. Korsczynski, W. Brydowna et L. Kierzek, *Gazz. chim. ital.*, 56, 1926, p. 903.

(*Institut du Radium*, 26, *rue d'Ulm*, *Paris*, 5e.)

MINÉRALOGIE. — *Étude expérimentale de la formation des macles de croissance du gypse.* Note de M. **Raymond Kern** et Mme **Brigitte Rehn**, présentée par M. Jean Wyart.

On étudie la formation de trois types de macles du gypse. Les fréquences respectives des macles sont fonction du degré de sursaturation de la solution. Les résultats sont confrontés avec une hypothèse faite par Curien et Kern et complétés par des expériences de croissance orientée de gypse sur un clivage de gypse.

L'étude des macles et des cristaux a débuté simultanément grâce aux travaux de Romé de l'Isle et Haüy. Les observations et les mesures accumulées depuis sont extrêmement abondantes et les travaux de Mallard et G. Friedel ont réglé probablement définitivement le problème géométrique des macles. La situation est, par contre, tout à fait différente si l'on considère le problème de la génèse des macles de croissance. Aucune théorie à ce sujet ne peut être avancée, faute d'idées directrices significatives; l'expérimentation dans ce domaine n'a pas encore trouvé le chemin du laboratoire.

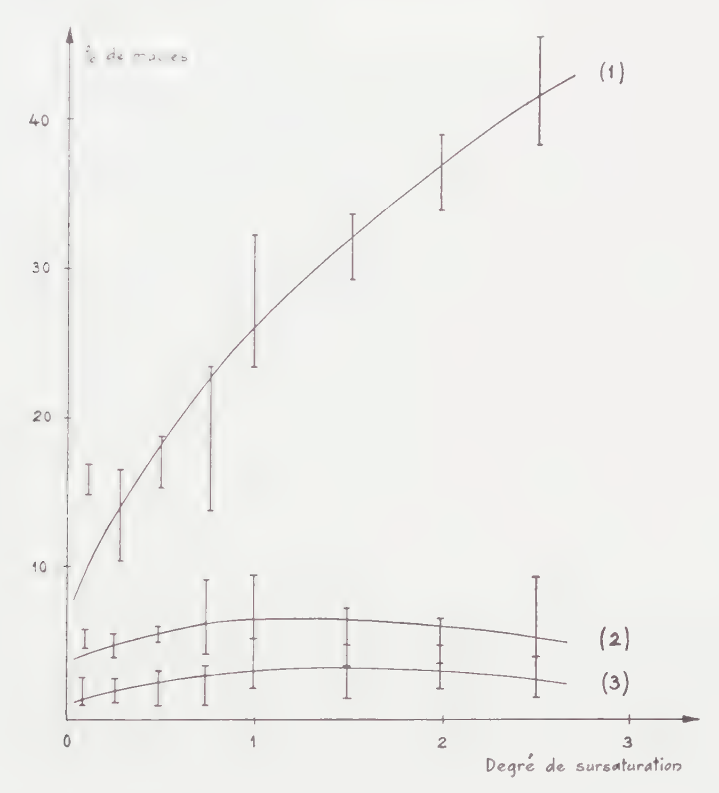
Signalons cependant les travaux sur NaCl et KCl de Löffler [1] et de Deicha [2] sur $BaCl_2$, 2 H_2O. Dans ces expériences, les conditions physiques n'ont pas été précisées suffisamment ou ont été choisies d'une manière trop compliquée pour que, à notre sens, les phénomènes essentiels puissent en être dégagés.

Ici, nous avons choisi l'exemple du gypse car non seulement ses macles sont réputées mais encore il est aisé, comme nous allons le voir, de se placer dans des conditions expérimentales ayant un sens physique précis.

Les macles du gypse sont au nombre de deux si l'on se réfère à leur définition géométrique; une première dont le plan de macle est (100), une seconde qui est caractérisée par le plan $(\bar{1}01)$ [3]. Elle appartiennent au type par pseudo-symétrie d'après la classification de Friedel. Aux deux macles ainsi définies géométriquement correspondent deux aspects morphologiques différents; elles sont signalées aussi bien comme étant par contact que par pénétration. Selon Curien et Kern [4] ces deux aspects ont une signification profonde du point de vue génétique. Ainsi les deux macles par contact ont respectivement (100) et $(\bar{1}01)$ comme plans de composition originels [5] et les macles (100) et $(\bar{1}01)$ par pénétration le plan noté (010) avec respectivement [001] et [101] comme rangées de composition originelles.

Du point de vue expérimental, quelques essais préliminaires nous avaient [6] révélé que les macles du gypse se forment aisément, soit à partir de l'évaporation d'une solution du sulfate de calcium, soit par simple mélange de deux solutions contenant respectivement $CaCl_2$ et H_2SO_4

et que le facteur déterminant est la sursaturation du milieu de croissance. Afin de travailler dans des conditions physiques plus simples, nous avons dans cette étude préparé des solutions de degré de sursaturation bien déterminé par rapport à la phase $CaSO_4\,2\,H_2O$, solutions contenant exclusivement des ions Ca^{2+} et SO_4^{2-}. A cet effet, il suffit de dissoudre dans de l'eau une certaine quantité de la phase instable $Ca\,SO_4\,1/2\,H_2O$. A 20° C les solutions sursaturées ne manifestent aucune tendance à la précipitation de $Ca\,SO_4\,2\,H_2O$ avant un laps de temps de plusieurs minutes. Il devient donc possible de placer cette solution sur un porte objet de microscope conçu en forme de cuvette parfaitement étanche. Dès qu'une



faible fraction de la phase gypse apparaît par cristallisation et sans attendre une précipitation massive, on procède au décompte du nombre de cristaux et de macles à l'aide d'un microscope polarisant. Cette façon de conduire les expériences nous garantit que la statistique sur les pourcentages des différentes macles se rapporte à un domaine étroit de sursaturation dans lequel les macles ont pris naissance.

Les résultats sont consignés dans la figure 1; en ordonnées, le nombre de macles d'un type donné sur le nombre de cristaux; en abscisses, le degré de sursaturation défini d'après $(C - C_S)/C_S$ avec C la concentration de la solution sursaturée et C_S la concentration de saturation à 20° C. Les courbes 1, 2 et 3 sont relatives aux macles $(\bar{1}01)$ pénétration, (100) pénétration et (100) contact. Chaque point des différentes courbes représente

la moyenne arithmétique de 10 expériences dont chacune comporte un décompte sur une population de 200 cristaux et macles.

La répartition des mesures s'est montrée être approximativement gaussienne avec une assez grande dispersion qui est indiquée dans la figure 1.

Les points importants que nous retenons de la figure 1 sont :

1. Le pourcentage des macles est indiscutablement fonction croissante du degré de sursaturation de la solution.

2. Chaque type de macle possède sa répartition propre, la macle (101) par pénétration étant de loin la plus fréquente; la macle $(\bar{1}01)$ par contact n'a jamais été décelée.

3. Les macles (100) par contact et par pénétration manifestent nettement une répartition distincte malgré la dispersion des résultats de mesure. Leur distinction établie par voie théorique à partir de l'hypothèse des plans de composition originels ([4]) semble donc être corroborée expérimentalement.

On peut aller plus loin dans les expériences et montrer que pour les deux macles $(\bar{1}01)$ et (100), toutes deux par pénétration, le plan de composition originel est bien (010) comme indiqué plus haut. Il suffit de réaliser une croissance orientée de gypse sur un clivage frais (010) d'un cristal préexistant. Un mode expérimental similaire à celui exposé tout à l'heure conduit avec des solutions de degré de sursaturation 2 aux faits suivants; à partir d'un nombre plus ou moins grand de cristaux orientés au hasard sur le clivage on rencontre :

a. un grand nombre de cristaux de gypse formant des plages continues dont l'orientation correspond à une croissance parallèle;

b. quelques cristaux groupés quelquefois en îlots, dont l'orientation mutuelle avec le support est caractérisée par la mise en parallèle de deux rangées [101] et du plan (010);

c. très rarement mais d'une manière indubitable, des cristaux sont orientés tel que le cristal support et le cristal dépôt possèdent la rangée [001] et le plan (010) en commun.

Les orientations *b* et *c* correspondent aux macles $(10\bar{1})$ et (100) dont le plan de composition est (010) et les rangées de composition sont [101] et [001].

([1]) *Neues Jahrh. Min.*, 68 A, 1934, p. 125.

([2]) *Bull. Soc. franç. Min. et Crist.*, 72, 1949, p. 286.

([3]) Les notations de Miller se rapportent à la maille dite de Des Cloizeaux.

([4]) *Bull. Soc. franç. Min. et Crist.*, 80, 1957, p. 111.

([5]) D'après Curien et Kern, le plan de composition originel est un plan réticulaire, important du point de vue morphologique, sur lequel les particules venant du milieu de croissance se placent en position aberrante durant la formation de la macle. Dans le plan de composition originel est situé un axe binaire de macle s'il s'agit d'une macle par pénétration qui porte le nom de rangée de composition originelle.

([6]) R. Kern, *Bull. Soc. franç. Min. et Crist.*, 76, 1953, p. 336.

BOTANIQUE. — *Une interprétation nouvelle de la morphogénèse de la coque de la noix de* Juglans. Note de M. **Louis Garavel**, présentée par M. Philibert Guinier.

La fleur femelle de *Juglans*, sessile, est disposée latéralement sur l'axe d'une inflorescence. Elle se présente sous l'aspect d'un simple pistil composé d'un ovaire en forme d'amphore surmonté par deux importants stigmates étalés en panache dans le plan passant par l'axe de l'inflorescence (plan antéro-postérieur de la fleur).

L'étude de cette fleur montre qu'elle est constituée par :

— un involucre composé d'une bractée abaxiale et de deux bractéoles situées dans le plan transverse (plan passant par l'axe de la fleur et orthogonal au plan antéro-postérieur);

— un périanthe (calice) comportant deux paires de lobes (sépales), situées, l'une dans le plan antéro-postérieur, l'autre dans le plan transverse;

— deux carpelles ouverts, soudés par leurs bords libres et disposés dans le plan antéro-postérieur.

Les pièces de l'involucre et du périanthe, soudées entre elles et aux carpelles, constituent la paroi d'un corps ovarien creux contenant un ovule central, dressé, à un seul tégument. A l'époque de la fécondation, un tissu parenchymateux, le parenchyme interne de remplissage, occupe presque entièrement la cavité ovarienne.

L'originalité de cette fleur réside dans le fait qu'elle présente deux carpelles, mais seulement un ovule. D'où les nombreuses études qui lui ont été consacrées.

Pour Van Tieghem ([1]), Benson et Welsford ([2]), Nast ([3]), l'organisation de cette fleur n'est qu'apparemment en contradiction avec la théorie de la placentation carpellaire. Ils fondent essentiellement leur argumentation sur le fait que l'ovule, bien qu'en position terminale, n'est pas relié vasculairement aux tissus sous-jacents. Pour ces auteurs, cet ovule est appendiculaire, presque anatrope, et s'il est unique, cela résulte de l'avortement des autres placentas.

Au contraire, pour Nicoloff ([4]) et Langdon ([5]), cet ovule est d'origine caulinaire et non carpellaire. Ces auteurs justifient cette interprétation par le fait que le dispositif de vascularisation alimentant l'ovule est symétrique par rapport au plan antéro-postérieur. L'ovule unique aurait donc deux funicules, ce qui paraît difficilement admissible.

Récemment, J.-F. Leroy ([6]) a repris cette étude en l'élargissant à l'ensemble des Juglandacées. Ses observations venant à l'appui soit de l'une,

soit de l'autre des deux thèses en présence, il tire argument de ce fait pour proposer une conception unitaire de la pousse florale, conception excluant la notion d'origine appendiculaire ou terminale des organes floraux internes.

Il semble donc bien que les schémas classiques d'interprétation ne puissent traduire convenablement l'organisation du gynécée de *Juglans*.

Ces divers auteurs ont été amenés à étudier également le fruit de *Juglans*. Tous admettent l'origine carpellaire de la coque ligneuse enfermant l'amande.

Nos recherches en ce domaine nous conduisent à proposer une interprétation nouvelle de l'organisation de la fleur et du fruit de *Juglans*.

Selon nous, les deux valves constituant la coque dérivent non des tissus internes des carpelles, mais d'une paire de pièces florales apparaissant au-delà des carpelles, dans le plan inter-carpellaire. Ces organes ultra-carpellaires demeurent — du fait de l'accroissement basilaire des pièces florales de cette fleur typiquement inférovariée — intimement soudés aux carpelles, donc au corps ovarien. Lors du développement de la fleur, ils se trouvent comprimés entre les carpelles et les deux lobes du parenchyme interne de remplissage se développant à l'intérieur de la cavité ovarienne, dans le plan des carpelles. Les organes destinés à devenir les valves se moulent ainsi entre la paroi du corps ovarien, qui donnera le brou, et les lobes du parenchyme de remplissage préfigurant l'amande.

Les « racines » de ces valves constituent la cloison intracotylédonaire caractéristique du fruit des Juglandacées. Ainsi la valve, y compris la portion de cloison intracotylédonaire qui la bissecte intérieurement, constituent une unité morphologique dérivant d'une pièce florale ultra-carpellaire. La coque de la noix est donc une formation intraovarienne.

Selon nous, la fleur femelle de *Juglans* est constituée par une série d'organes floraux disposés par paires symétriques, régulièrement alternées, série se poursuivant au-delà des carpelles par le développement de deux paires d'organes sans vascularisation propre, dérivant d'évaginations du parenchyme médullaire axial. La première fournit les deux valves constituant la coque; la seconde donne les deux lobes du parenchyme de remplissage dont l'existence est temporaire.

Selon notre conception, la fleur femelle de Noyer est donc à carpelles stériles et à placentation caulinaire.

Cela ne saurait toutefois condamner la théorie des carpelles sporophylles : il est possible de concilier les deux thèses en présence. Il suffit d'admettre, ce qui est en accord avec les faits, que la fleur résulte de l'épuisement progressif des méristèmes apicaux d'un bourgeon initialement banal. Cet épuisement peut se trouver réalisé dès le niveau des émergences carpellaires : ce sont alors ces appendices qui s'organisent en organes sporogènes (cas le plus général). Mais il se peut aussi qu'il ne soit pas encore suffisant

au stade des carpelles : d'où le développement d'organes ultra-carpellaires. Dans ce cas, les carpelles sont stériles et la placentation est caulinaire. Ainsi, peu importe que la placentation soit carpellaire ou caulinaire puisque ce sont les deux aspects finaux possibles d'un même fait biologique : l'épuisement d'un bourgeon se transformant en un organisme sporogène, inéluctablement voué à la mort après son intervention dans la perpétuation de l'espèce.

(1) P. Van Tieghem, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 16, 1869, p. 412-419.
(2) M. Benson et E. J. Welsford, *Ann. Bot.*, 23, 1909, p. 623-633.
(3) C. G. Nast, *Hilgardia*, 9, 1935, p. 345-36[illegible].
(4) M. Nicoloff, *J. Bot.*, Paris, 18, 1904, p. 134-152 et 280-285; 19, 1905, p. 63-84.
(5) L. M. Langdon, *Bot. Gaz.*, 101, 1939, p. 301-327.
(6) J. F. Leroy, *Mém. Mus. Nat. Hist. nat.*, Paris, série B, 4, 1955, p. 1-246.

(*Station de Recherches et Expériences forestières, Annexe de Grenoble.*)

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Étude histoautoradiographique des acides désoxyribonucléiques au cours de l'hypertrophie compensatrice du rein chez le Rat blanc jeune.* Note (*) de M. **Georges Franck**, présentée par M. Robert Courrier.

Sous l'influence de la néphrectomie unilatérale, le pourcentage de mitoses et de noyaux « marqués » par la thymidine tritiée est augmenté au niveau des tubes contournés du rein subissant l'hypertrophie compensatrice chez le Rat blanc jeune, par rapport aux témoins. Cependant, la fréquence des noyaux ayant incorporé la thymidine tritiée est, aussi bien chez les animaux néphrectomisés que chez les témoins, supérieure à la fréquence des mitoses. D'autre part, l'augmentation de la fréquence des noyaux marqués n'est pas proportionnelle à celle de l'activité mitotique; elle est plus faible.

L'hypertrophie compensatrice, déclenchée par la néphrectomie unilatérale, dans le rein restant du jeune rat blanc, s'accompagne d'une augmentation importante du nombre de mitoses ([1]), ([2]), principalement au niveau des tubes contournés.

Dans une Note précédente ([3]), nous avons étudié le métabolisme des acides désoxyribonucléiques (ADN) dans les noyaux des tubes contournés, en relation avec cette augmentation de l'activité mitotique. Ces recherches ont été effectuées par dosages cytophotométriques après réaction de Feulgen, sur des noyaux intercinétiques considérés isolément, chez des rats blancs frères âgés de 3 à 4 semaines. Dans ces conditions expérimentales, l'élévation de l'activité mitotique débute à la fin du 2e jour suivant l'intervention et atteint rapidement son maximum à ce moment ([3]). Cette augmentation ne semble pas influencer la teneur diploïde moyenne en ADN des noyaux intercinétiques. Par contre, on observe plus de valeurs dites « tétraploïdes » d'ADN.

Nous avons ensuite étudié au niveau des mêmes segments du néphron l'incorporation de thymidine marquée au tritium, qui est un précurseur quasi spécifique de l'ADN et qui permet une localisation cytologique précise. La thymidine tritiée (de marque Schwartz, U. S. A.) est injectée par voie sous-cutanée à raison de 15 μC par gramme d'animal, à deux groupes de rats âgés approximativement de 3 à 4 semaines. L'injection fut pratiquée simultanément chez les animaux néphrectomisés et chez leur témoin 24, 40 et 48 h après l'intervention subie par les premiers. Tous les animaux furent sacrifiés 8 h après l'injection.

Fixation des pièces au liquide de Carnoy; coupes de 6 μ d'épaisseur; technique du « stripping film »; films « Kodak AR 10 »; pose de 12 jours; coloration de fond par l'hématoxyline d'Ehrlich après développement photographique. Des index de mitoses et de noyaux marqués exprimés en pour-mille sont établis sur des préparations non consécutives et prises dans des blocs différents; de 6 à 12 000 noyaux de tubes contournés ont été examinés pour chaque cas.

Chez les animaux témoins, la présence de thymidine tritiée se décèle surtout au niveau des noyaux de la corticale, principalement dans les tubes contournés et le tissu interstitiel. La médullaire, par contre, ne contient que quelques noyaux marqués, d'autant plus rares qu'on s'approche des calices. On en remarque en nombre variable au niveau de la capsule de Bowmann et de l'épithélium du calice.

Chez les animaux néphrectomisés, la fréquence des noyaux marqués s'élève notablement. Cette augmentation s'observe principalement au niveau des tubes contournés et, quoique moins marquée, dans la médullaire, surtout dans la zone voisine de la corticale.

		Index mitotique (‰).	Index de noyaux marqués (‰).
Ier groupe.	Rein témoin	3	20
	Rein en hypertrophie (injection 24 h après néphrectomie)	3,5	37
IIe groupe.	Rein témoin	0,5	12,4
	Rein en hypertrophie (injection 40 h après néphrectomie)	6 (50 % prophases)	29
	Rein en hypertrophie (injection 48 h après néphrectomie)	5,3 (30 % prophases)	27,6

En effet, comme le montre le tableau ci-dessus, la fréquence des noyaux marqués au niveau des tubes contournés passe de 12,4 ‰ (index mitotique : 0,5 ‰) chez un animal témoin à 29 et 27,6 ‰ (index mitotiques : 6 et 5,3 ‰) chez deux de ses frères néphrectomisés et injectés respectivement 40 et 48 h après l'intervention (dans chaque cas, rappelons-le, les animaux sont sacrifiés 8 h après l'injection). Il semble même que cette augmentation du nombre de noyaux ayant incorporé la thymidine tritiée se produise déjà avant toute modification de l'activité mitotique. En effet, 32 h après l'intervention, les index mitotiques effectués sur les animaux témoins et néphrectomisés indiquent des valeurs de 3 et 3,5 alors que les index de noyaux marqués passent de 20 à 37.

La répartition de ces noyaux marqués n'est cependant pas homogène. En effet, certains tubes contournés ont un pourcentage élevé de noyaux marqués par rapport à d'autres où leur nombre est limité, voire nul. De plus, à l'intérieur de ces segments du néphron, ils se présentent soit isolément, soit le plus souvent groupés en îlots où l'on peut remarquer l'une ou l'autre figure mitotique. Ces noyaux sont en fait localisés à la fois dans tout le parenchyme rénal et dans la corticale, comme les mitoses lorsqu'elles apparaissent en grand nombre après la néphrectomie.

Si l'on diminue le temps de pose des préparations histoautoradiographiques, les caractères cytologiques des noyaux ayant incorporé la thymidine tritiée sont plus apparents. On voit alors que la majorité de ceux-ci paraissent plus volumineux que l'ensemble des autres noyaux.

Le contenu nucléaire a un aspect granuleux et dense; ces granulations, de taille variable d'un noyau à l'autre, voisinent parfois avec l'un ou l'autre filament plus ou moins long. Il semble également qu'on puisse observer parmi ces noyaux marqués, surtout lorsqu'ils sont groupés en îlots où siège l'une ou l'autre prophase, plusieurs stades morphologiques intermédiaires entre ces noyaux marqués synthétisant ou ayant synthétisé leur ADN préprophasique et la prophase constituée avec ses filaments chromosomiques. Parmi ces noyaux marqués, signalons cependant que certains ont une taille et un aspect voisins de celui des noyaux non marqués; ils sont souvent couplés deux à deux et représentent, nous semble-t-il, le produit d'une division précédente.

Les résultats de ces expériences montrent d'une part que la fréquence des noyaux ayant incorporé de la thymidine tritiée est, aussi bien chez les animaux témoins que chez les animaux néphrectomisés, supérieure à la fréquence des mitoses. A ce propos, il faut rappeler que si, parmi ces noyaux, les uns effectuent leur synthèse préprophasique d'ADN, d'autres l'ont déjà terminée et se préparent à la mitose (intervalle post-synthèse) et certains enfin correspondent à des cellules-filles issues d'une mitose précédente.

Ces observations indiquent d'autre part que l'augmentation de la fréquence des noyaux marqués n'est pas proportionnelle à celle de l'activité mitotique; elle est plus faible.

Ces faits signifient vraisemblablement, dans le matériel considéré, d'une part que la synthèse des ADN et l'intervalle post-synthèse ont une durée plus longue que celle de la mitose proprement dite; d'autre part, que cette augmentation du nombre de mitoses est le résultat non seulement d'une augmentation du nombre de noyaux synthétisant leurs ADN et se préparant à la mitose, mais aussi d'une accélération du temps de synthèse ou de celui de la post-synthèse, ou encore des deux.

(*) Séance du 19 septembre 1960.

(1) H. D. Rollason, *Anat. Rec.*, 104, 1949, p. 263-283.
(2) N. M. Sulkin, *Anat. Rec.*, 105, 1949, p. 95-107.
(3) G. Franck, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 1841-1844.

(*Institut d'Histologie, Université de Liège.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action du diisopropylphosphofluorure et du pH dans l'association et la dissociation des histones du placenta humain.* Note de M[lles] **Luisa Hirschbein** et **Rosa Rozencwajg**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Nous avons montré, par électrophorèse ([2]), que plusieurs histones sont en équilibre et que, selon la concentration en ions H^+, elles forment des produits d'association et de dissociation sans que la protéine soit dénaturée.

Les fractions obtenues selon Phillips ([3]), après adsorption sur carboxyméthylcellulose (CMC) et élution par HCl 0,01 N et HCl 0,02 N, n'ont pas les mêmes propriétés électrophorétiques que les histones totales et le phénomène de dissociation réversible n'est pas dû à une protéolyse réversible.

Matériel et méthodes. — L'histone totale obtenue par les techniques décrites ([1]), est lyophilisée. Les fractions sont éluées avec HCl 0,01 N (fraction A) et HCl 0,02 N (fraction B), après adsorption de l'histone totale sur colonne de CMC. On dialyse et on lyophilise.

Les dosages des acides aminés et des groupes N-terminaux sont faits selon Phillips ([4]). L'histone totale et les fractions A et B contiennent respectivement 24,5, 25,7 et 22,4 % d'acides aminés basiques.

Les dosages des acides aminés N-terminaux montrent que l'histone totale et la fraction A sont riches en alanine (17 et 34 %) et en proline (45 et 30 %), tandis que la fraction B est riche en valine (37 %) et en leucine (50 %). De plus, la fraction B contient 0,7 % de lipides, tandis que la fraction A en est totalement dépourvue.

Résultats. — Les tableaux I et II montrent que la fraction A ressemble à l'histone totale, tandis que la fraction B en diffère. Le nombre de composants de la fraction B à pH 8,4 n'est que de 3 au lieu de 4 et leurs pourcentages, pour une même mobilité, sont différents.

D'autre part, le phénomène d'association ou de dissociation, qui, dans l'histone totale, a lieu sans dénaturation, ne semble pas se produire de la même façon pour les fractions. En effet, le comportement électrophorétique des fractions A et B diffère de celui de l'histone totale (tableau II).

La fraction A et l'histone totale dialysées pendant 12 h à pH 4,7, puis à pH 6,7, donnent des diagrammes d'électrophorèse identiques à pH 6,7. Mais les diagrammes diffèrent lorsque la première dialyse a été faite à pH 8,4. La fraction B, dont la composition en acides aminés et en groupes N-terminaux est différente de celles de la fraction A et de l'histone totale, ne donne pas d'association et de dissociation réversibles.

TABLEAU I.

Électrophorèse des fractions éluées sur CMC à différents pH.

pH.	Fraction A. u(cm².V⁻¹.s⁻¹.10⁵ à + 3 °C).	Fraction A. %.	Fraction B. u(cm².V⁻¹.s⁻¹.10⁵ à + 3 °C).	Fraction B. %.
4,7	11,5	93	11	91
	9,5	9,5	9	9
6,7	10,2	69	9,6	80
	9	25	8,3	14
	7,8	6	7	6
8,4	9,7	15	9,5	24
	8,8	55	7	66
	7,5	23	4,7	10
	5,8	7	–	–

TABLEAU II.

Électrophorèse après dialyses à plusieurs pH.

pH. 1re dial.	pH. 2e dial.	Fraction A. u(cm².V⁻¹.s⁻¹.10⁵ à + 3 °C).	Fraction A. %.	Fraction B. u(cm².V⁻¹.s⁻¹.10⁵ à + 3 °C).	Fraction B. %.
4,7	6,7	9,7	71	10,8	19
		8,6	23	9,1	81
		7,2	6	–	–
8,4	6,7	10,3	87	11	20
		8,7	13	9,3	80
6,7	6,7	10,2	69	9,6	80
		9	25	8,3	14
		7,8	6	7	6

Certains auteurs, admettant que la différence de complexité des histones en fonction du pH est due à une protéolyse ([5]), nous avons dialysé l'histone totale contre des tampons à différents pH, en présence de DFP (diisopropylphosphofluorure), inhibiteur des enzymes protéolytiques. Le tableau III montre que l'inhibiteur a une action sur l'histone totale à pH 8,4 : le nombre de composants diminue et leurs proportions changent. A pH 4,8 et 6,8, le nombre de composants reste le même en présence de DFP. Cependant, la présence de DFP n'empêche pas le phénomène d'association et de dissociation réversibles de se produire (tableau IV).

D'après ces résultats, il est possible d'admettre que plusieurs histones sont en équilibre et qu'elles se dissocient ou s'associent en fonction du pH. Seulement à pH alcalin, le nombre de composants qui apparaissent correspond soit à une dissociation accompagnée de protéolyse. Mais la réversibilité du phénomène d'association et de dissociation ne dépend pas d'une action protéolytique; elle n'est fonction que du pH ([6]).

TABLEAU III.

Electrophorèse de l'histone totale en présence de DFP (*).

pH.	Sans inhibiteur. u (cm².V⁻¹.s⁻¹.10⁵ à + 3°C).	%	Avec inhibiteur. u (cm².V⁻¹.s⁻¹.10⁵ à + 3°C).	%
4,8	11,2	100	11,7	100
6,8	10,2	69	9	65
	9,3	23	7,9	29
	7,9	8	6,8	8
8,6	10,3	16	7,1	25
	9	62	6,4	45
	7,8	16	5,3	30
	5,9	7		–

TABLEAU IV.

Electrophorèse de l'histone totale après dialyses à plusieurs pH en présence de DFP (*).

pH. 1re dial.	2e dial.	u (cm².V⁻¹.s⁻¹.10⁵ à + 3°C).	%.
4,8	6,8	9,4	68
		8,5	25
		6,4	5
8,6	6,8	9,3	66
		8,3	28
		6,9	6
6,8	6,8	9	65
		7,9	29
		6,8	6

(*) La concentration finale du DFP (diisopropylphosphofluorure) est de 1 mM dans un tampon véronal sodique à différents pH et à force ionique constante.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 517.
(2) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 870.
(3) D. M. P. PHILLIPS et E. W. JOHNS, *Biochem. J.*, 72, 1959, p. 538.
(4) D. M. P. PHILLIPS, *Biochem. J.*, 68, 1958, p. 35.
(5) BUTLER et coll., *Biophys. Acta*, 13, 1954, p. 224.
(6) Les électrophorèses ont été effectuées au Centre d'Électrophorèse du C. N. R. S.

(*Laboratoire de Biochimie des Nucléoprotéides, E. P. H. E.,*
13, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

PHARMACOLOGIE. — *Étude expérimentale de l'abaissement de la vigilance par la γ-butyrolactone.* Note de MM. **Philippe Benda** et **Roland Perlès**, présentée par M. Robert Courrier.

L'injection chez l'animal de γ-butyrolactone entraîne un abaissement de la vigilance allant jusqu'à la suppression des réflexes de posture et l'apparition d'un sommeil de type singulier : facilité et fugacité de l'éveil lors de certains stimulus. Ce produit agit chez le Pigeon plus rapidement et plus profondément que le sel de sodium de l'acide-alcool correspondant. Applications cliniques en cours d'étude.

Jouany, Gérard et Laborit [1] ont récemment rapporté l'action hypnogène du sel de sodium de l'acide hydroxy-4 butyrique (HB). Les premières applications cliniques, notamment en anesthésiologie, ont été exposées peu après par Laborit et coll. [2].

Le HB est une substance instable dont la lactonisation spontanée en γ-butyrolactone (BL) est particulièrement aisée. C'est pourquoi nous avons recherché si la BL est douée des mêmes propriétés hypnogènes que le HB.

Nous avons pu mettre en évidence de tels effets chez l'animal et comparer l'action de dérivés de structure apparentée à la BL.

Contrastant avec l'abondance de la littérature chimique ayant trait à la BL, il n'existe que peu de travaux d'ordre physiologique. La BL est peu toxique chez le Rat (DL_{50} : 800 mg/kg). Cosmides et coll. [3] ont étudié l'action protectrice de la BL vis-à-vis de la toxicité de la digitoxine.

Nous avons utilisé la BL sous forme de solution à 10 % en poids dans le soluté isotonique de chlorure de sodium.

Action sur la vigilance. — *Chez le Rat*, après injection intrapéritonéale de 350 à 700 mg/kg, on note vers la 10e minute qui suit l'injection l'apparition d'un sommeil se prolongeant pendant quelques heures, avec perte d'un réflexe de posture comme le réflexe de redressement.

Dans les cas typiques, il est possible de tirer immédiatement l'animal de ce sommeil par un stimulus énergique; mais le rat se rendort dans les secondes qui suivent la cessation de l'incitation.

Chez le Pigeon, l'injection intramusculaire de 300 à 600 mg/kg est suivie d'effets particulièrement rapides.

En 1 à 3 mn, l'animal s'affaisse et l'on est frappé par la disparition de tout tonus musculaire, dont témoigne la chute de la tête et du cou. Cet état dure 1 à 2 h.

Chez le Lapin, la dose active nous paraît voisine de 500 mg/kg injectés par voie intraveineuse. L'effet n'est pas immédiat mais apparaît après quelques minutes.

Action comparée de la BL et du HB. — Nous avons utilisé le sel de sodium de HB et compte tenu du rapport des poids moléculaires voisin de 1,5,

nous avons injecté chez le *Pigeon* des doses de HB comprises entre 500 et 1200 mg/kg.

Les différences dans les effets des deux substances portent sur le temps d'apparition du trouble de la vigilance et sur sa profondeur.

Le sommeil n'apparaît jamais avant la 10e minute qui suit l'injection du sel de HB, alors qu'il apparaît toujours avant la fin de la 3e minute après injection de BL. Ce délai d'apparition peut d'ailleurs atteindre 30 mn en cas d'injection de HB.

Pendant le sommeil dû à HB, il persiste un certain degré de tonus musculaire et le pigeon est encore capable de réagir aux stimulus externes, ce qui contraste avec le trouble profond de la vigilance observé sous BL.

Chez le Rat, la différence entre les effets des deux produits ne paraît pas sensible, lorsqu'on injecte de 500 à 1000 mg/kg de HB.

Action de la γ-valérolactone et de l'alcool tétrahydrofurfurylique. — Nous avons utilisé ces deux composés à des doses comparables à celles employées dans l'expérimentation avec la BL.

Dans ces conditions tout au moins, il n'a pas été observé de modifications de la vigilance, tant chez le Rat que chez le Pigeon.

Discussion. — On a donc noté une incontestable similitude d'effet sur la vigilance entre la BL et le HB. Il est certain que *in vitro* il s'établit en milieu aqueux un équilibre dans lequel prédomine la forme lactone beaucoup plus stable; mais il est difficile de prévoir le sort *in vivo* des deux composés, compte tenu des interactions ioniques et enzymatiques au sein du milieu intérieur. Nous pouvons souligner en tous cas la rapidité de l'effet de la BL chez le Pigeon, laissant supposer, chez cette espèce tout au moins, soit une action directe soit une conversion très rapide.

Reste à discuter comme pour toute drogue hypnotique le mode d'action et le point d'impact neurophysiologique de la BL. S'agit-il d'une action plus ou moins préférentielle sur la formation réticulaire ? Ne peut-on également envisager que la BL provoque un appauvrissement des afférences, réalisant des conditions proches de « l'isolement sensoriel » qu'on a pu évoquer à propos des effets de certains drogues onirogènes ? [4].

En tous cas, des essais en cours ont déjà confirmé que l'administration de BL chez l'Homme est suivie de modifications de la vigilance tant sur le plan clinique que du point de vue électroencéphalographique.

[1] J. Jouany, J. Gérard et H. Laborit, *C. R. Soc. Biol.*, séance du 25 juin 1960.
[2] H. Laborit, J. Jouany, J. Gérard et Fabiani, Abst. p. 37, 2e *Réun. Coll. Intern. Psychopharmacol.*, Bâle, juillet 1960.
[3] G. Cosmides, T. Miya et J. Carr, *J. Pharmac. Exp. Ther.*, 118, 1956, p. 286.
[4] Ph. Benda et F. Orsini, *Ann. Méd. Psychol.*, 117, II, 1959, p. 525.

(*Laboratoire Central, Établissement National de Saint-Maurice, Seine.*)

PHARMACOLOGIE. — *Mise en évidence d'un caractère ordinairement méconnu de l'activité sympathicolytique.* Note de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. René Souèges.

Nous avons pu constater que si, à un chien qui, soumis à une dose appropriée d'un sympathicolytique du groupe de la yohimbine, réagit par de l'hypotention à une dose normalement moyennement hypertensive d'adrénaline, on injecte successivement des doses progressivement croissantes de cette dernière, on obtient, avec les premières, des hypotensions de plus en plus marquées, avec les suivantes, des hypotensions de moins en moins fortes, enfin, avec les plus élevées, des hypertensions de plus en plus hautes suivies habituellement d'hypotensions. La moins élevée de ces doses hypertensives n'est d'ordinaire — même chez le chien soumis à l'action d'une doses très élevée du sympathicolytique yohimbinique — que 30 fois supérieure tout au plus à la plus faible des doses hypotensives.

Il en va différemment avec les alcaloïdes sympathicolytiques du groupe de l'ergot et plus particulièrement avec leurs dérivés dihydrogénés tenus pour plus actifs que les bases dont ils dérivent. C'est ainsi que les plus faibles doses actives de dihydro-ergotamine augmentent et prolongent l'action hypertensive de l'adrénaline en même temps qu'elles suppriment presque totalement l'hypertension provoquée par l'occlusion carotidienne, cependant que les doses moyennes de cette substance inversent les effets hypertenseurs d'une très longue suite d'injections de doses croissantes d'adrénaline, qui sont alors suivies d'hypotensions d'autant plus marquées que la dose d'adrénaline est plus élevée, les plus fortes seulement provoquant, la première, une hypertension diminuée par rapport à celle qui la précède, la seconde, une faible hypotension suivie d'une légère hypertension, enfin, la troisième, une hypertension pure qui est peu haute mais assez prolongée. La dose minimale qui s'est ainsi montrée purement hypertensive n'est pas moins de 2 000 fois plus forte que la dose minimale qui a cessé de l'être.

Pour apprécier l'activité tant physiologique que thérapeutique d'un sympathicolytique, on doit donc tenir compte non seulement de la dose minimale moyenne qu'il faut en injecter pour inverser l'action hypertensive d'une dose moyenne d'adrénaline ainsi que de la durée de cette action, mais encore de la quantité maximale d'adrénaline qu'une telle dose est capable d'inverser.

[1] Il convient de faire observer que la dose qui initialement produisait une hypertension moyenne n'est pas inversée au sens précis que nous avons attribué à ce mot puisque, dans les modifications tensives qu'elle provoque, l'aire d'hypotension ne l'emporte pas sur l'aire de faible hypertension initiale.

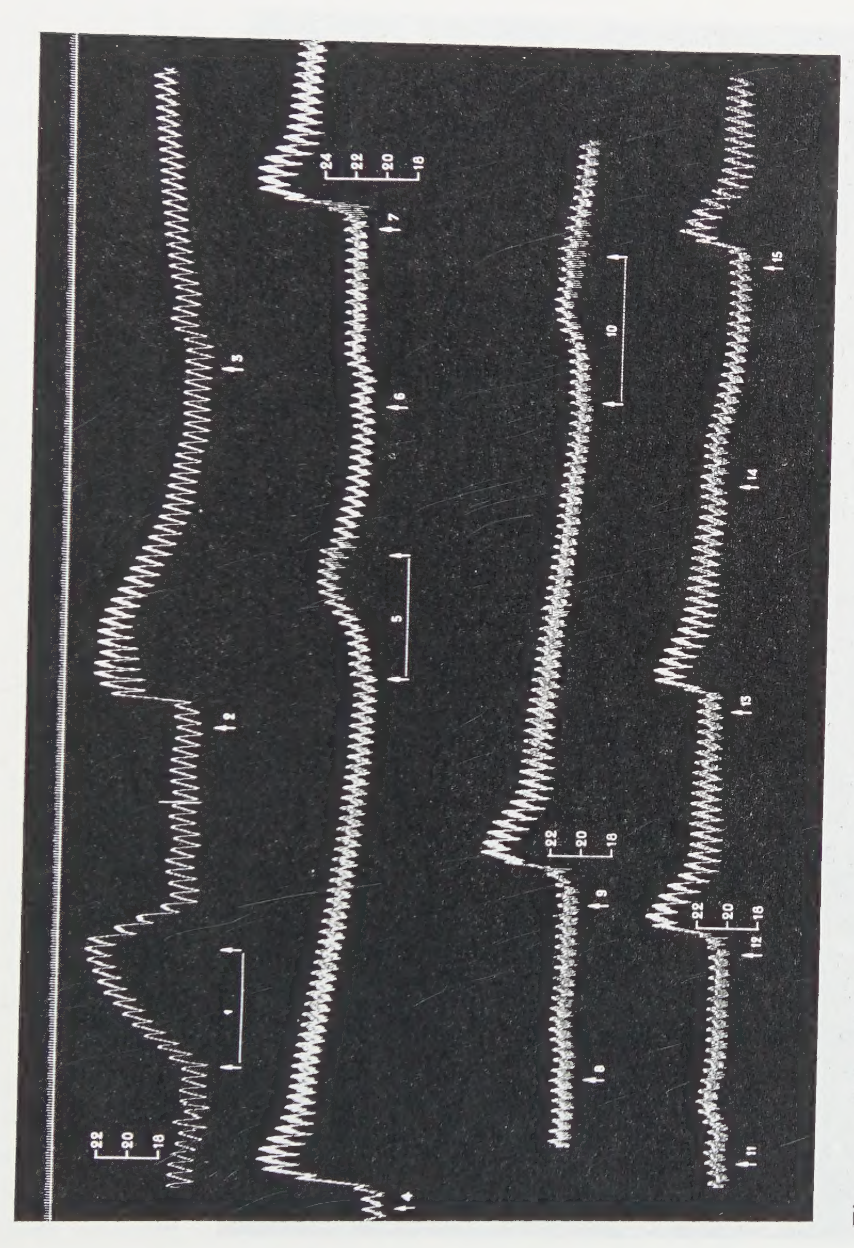


Fig. 1. — Chien de 10 kg, anesthésié par le chloralose (12 cg/kg), bivagotomisé au cou et soumis à la respiration artificielle. 1re ligne : temps en secondes; 2e, 3e, 4e et 5e lignes : tensiogramme carotidien. On a injecté dans la saphène, en 2, 4, 7, 9, 12, 13 et 15, 0,009 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Hochst; en 3, 0, 20 mg; en 6, 0,5 mg; en 8, 1 mg; en 11, 2 mg; en 14, 5 mg de méthanesulfonate de dihydro-ergotamine mis à notre disposition par Stoll. En 1, 5 et 10, on a pratiqué l'occlusion de la carotide droite. Tracés réduits de 1000 à 400.

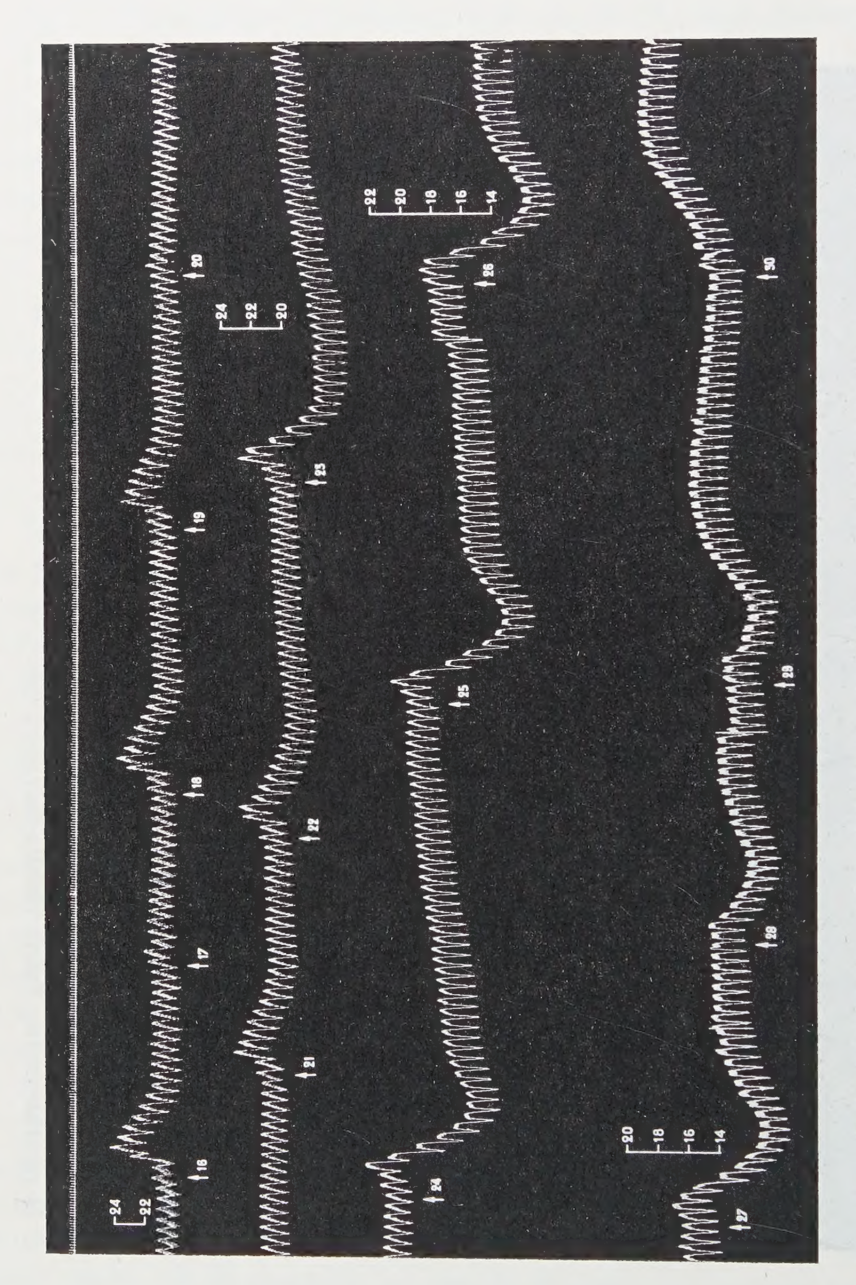


Fig. 2. — Suite de la figure 1. On a injecté dans la saphène, en 16, 18, 19, 21, 0,009 mg; en 22, 0,018 mg; en 23, 0,05 mg; en 24, 0,20 mg; en 25, 0,50 mg; en 26, 1 mg; en 27, 2 mg; en 28, 5 mg; en 29, 10 mg; en 30, 20 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Hochst; en 17, 5 mg; en 20, 10 mg de méthane-sulfonate de dihydroergotamine de Stoll. Tracés réduits de 1000 à 400.

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.